

ОБЩАЯ ХИМИЯ

УДК 669.017.11.46.295'296'289

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ГАФНИЙ-ВАНАДИЙ-ГЕРМАНИЙ

Ю.Д. Серопегин, М.В. Рудометкина

(кафедра общей химии)

Комплексом методов физико-химического анализа изучены равновесия в тройной системе гафний–ванадий–германий, построено изотермическое сечение диаграммы состояния этой системы при температуре 1170 К, изучены физико-химические свойства сплавов из областей твердых растворов на основе двойных и тройных интерметаллидов, установлено наличие трех новых тройных интерметаллических соединений: $\text{Hf}_{10.8-21.7}\text{V}_{36.0-42.8}\text{Ge}_{42.3-46.4}$, HfVGe , $\text{Hf}_2\text{V}_3\text{Ge}$ и для последних двух определены кристаллическая структура и параметры кристаллической решетки. Установлено, что соединение HfVGe является сверхпроводником с температурой перехода в сверхпроводящее состояние 5.7 К.

Задачей настоящего исследования являлось установление характера фазовых равновесий в тройной системе гафний–ванадий–германий при 1170 К, изучение некоторых физико-химических свойств сплавов, а также определение кристаллической структуры тройных интерметаллических соединений, образующихся в системе.

Некоторые предварительные данные, полученные нами, о взаимодействии компонентов в исследуемой тройной системе приведены в работах [1, 2]. Двойные системы, ограничивающие исследуемую тройную, описаны в литературе достаточно подробно. В системе гафний–ванадий образуется одно соединение состава HfV_2 , являющееся фазой Лавеса со структурой MgCu_2 (C15) [3]. Систематически исследовать сплавы этой системы первым начал С. Комьятти [4], используя метод рентгеновского анализа и изучая твердость. Кроме конгруэнтно плавящегося интерметаллида HfV_2 им были обнаружены две эвтектики: при 1600 и 1555°. В работе [5] установлено, что соединение HfV_2 плавится при температуре $1550 \pm 10^\circ$, имеет узкую область гомогенности (66.0–66.6 ат.% V).

Диаграмма состояния системы Hf–Ge, приведенная в работе [6], является единственной попыткой анализа взаимодействия этих элементов. Диаграмма построена в предположении, что система Hf–Ge аналогична системам Zr–Ge и Hf–Si. Работа выполнена с использованием рентгенофазового, термического и микроструктурного анализов. В работе [7] было получено соединение HfGe_2 с ромбической решеткой типа ZrSi_2 . Рентгеновское исследование, проведенное в ра-

боте [6] на спеченных образцах, подтвердило существование дигерманида гафния. Были обнаружены также соединения Hf_5Ge_3 и HfGe . Германид Hf_5Ge_3 стабилизируется примесями углерода [6, 8]. При дальнейшем исследовании системы Hf–Ge были обнаружены следующие соединения: Hf_3Ge , Hf_2Ge , Hf_5Ge_3 , Hf_3Ge_2 , Hf_6Ge_5 , HfGe и HfGe_2 [7, 9–12]. В работе [13] было подтверждено существование только Hf_3Ge , Hf_2Ge , Hf_5Ge_3 , HfGe и HfGe_2 . Данные о системе ванадий–германий впервые были получены Г. Вальбаумом [14]. Было обнаружено соединение V_3Ge , имеющее структуру типа Cr_3Si . В работе [15] на образцах, полученных металлокерамическим способом, были обнаружены соединения V_3Ge_2 и VGe_2 . В [15] было высказано также предположение о существовании еще двух соединений: V_3Ge_2 и VGe_2 . Растворимость германия в ванадии была определена как крайне незначительная. В работе [16] методами рентгеновского и микроструктурного анализов установлено существование соединения V_5Ge_3 со структурой типа Mn_5Si_3 . Рентгеновским исследованием сплавов, приготовленных методом порошковой металлургии, установлено образование четырех интерметаллидов: V_3Ge , V_5Ge_3 , V_3Ge_2 и VGe_2 [17]. В последующей работе [18] были уточнены составы богатых германием соединений. Фаза VGe_2 отвечает составу, более точно описываемому формулой $\text{VGe}_{1.824}(\text{V}_{17}\text{Ge}_{31})$, и имеет сложную тетрагональную решетку. Соединению V_3Ge_2 более точно отвечает формула V_{11}Ge_8 . В работе [19] проводили изучение взаимодействия германия с ванадием с помощью рентгенофазового, микроструктурного, диф-

Т а б л и ц а 1

Результаты локального рентгеноспектрального анализа сплавов системы гафний–ванадий–германий

Состав, ат.%			Число фаз	Состав фазы, ат.%			Фаза
Hf	V	Ge		Hf	V	Ge	
70.0	10.0	20.0	3	73.7	1.2	25.1	V ₃ Ge
–	–	–	–	98.9	1.1	–	Hf
–	–	–	–	34.9	61.3	3.8	HfV ₂
20.0	50.0	30.0	2	31.9	37.7	30.4	HfVGe
–	–	–	–	2.6	74.2	23.2	V ₃ Ge
50.0	20.0	30.0	3	34.2	56.5	9.3	Hf ₂ V ₃ Ge
–	–	–	–	50.6	12.5	36.9	Hf ₅ Ge ₃
10.0	30.0	60.0	2	28.7	35.5	35.8	HfVGe
–	–	–	–	0.5	75.4	24.1	V ₃ Ge
20.0	60.0	20.0	3*	31.9	37.1	31.0	HfVGe
–	–	–	–	3.1	74.6	22.3	V ₃ Ge
22.5	40.0	37.5	2	30.8	32.6	35.6	HfVGe
–	–	–	–	8.1	53.1	38.8	V ₅ Ge ₃
10.0	40.0	50.0	2	10.8	42.8	46.4	X**
–	–	–	–	2.8	33.4	63.8	V ₁₇ Ge ₃₁
10.0	30.0	60.0	2	12.7	40.9	46.4	X
–	–	–	–	0.6	1.2	98.2	Ge
20.0	30.0	50.0	3*	20.0	36.9	43.1	X
–	–	–	–	1.6	0.7	97.7	Ge
19.1	15.0	65.9	3	20.3	36.6	43.1	X
–	–	–	–	1.2	0.4	98.4	Ge
–	–	–	–	29.0	3.8	67.2	HfGe ₂

* Фаза очень мелкая

** X = Hf_{10,8-21,7}V_{36,0-42,8}Ge_{42,3-46,4}

Т а б л и ц а 2

Координаты и тепловые поправки атомов в структуре соединения $\text{Hf}_2\text{V}_3\text{Ge}$

Атомы	Правильная система точек	X	Y	Z	$B_{\text{изо}} (10^2), \text{нм}^2$
4Hf	4(f)	1/3	2/3	0.062(1)	1.2(1)
6V	6(h)	0.168(2)	0.336(4)	1/4	1.1(3)
2Ge	2(a)	0	0	0	1.3(7)

ференциального термического методов анализа, а также измерением микротвердости. По результатам исследования построена диаграмма состояния системы V–Ge с четырьмя интерметаллическими соединениями V_3Ge , V_5Ge_3 , V_{11}Ge_8 , $\text{V}_{17}\text{Ge}_{31}$ (область гомогенности всех интерметаллидов невелика).

Для выполнения нашего исследования было подготовлено свыше 100 сплавов во всем интервале концентраций. Исходными материалами служили зонноочищенный германий полупроводниковой чистоты (99.999 %), ванадий электролитический марки ВЭЛ-2 (99.80%) и иодидный гафний (99.50%). Сплавы выплавляли в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне в атмосфере аргона. Для предотвращения попадания в сплавы кислорода и азота предварительно плавил металлический титан, используемый в качестве геттера. Угар сплавов после плавления не превышал 1.5 мас.%. Для достижения равновесного состояния литые сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу по различным температурным и временным режимам (не менее 1000 ч) в зависимости от состава. Исследование проводили на образцах, закаленных от 1170 К в ледяную воду.

Для выполнения работы использовали комплекс методов физико-химического анализа: 1) микроструктурный анализ (микроскоп «Neophot-2», в качестве травителя при выявлении структуры сплавов использовали смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот, этанола и пероксида водорода), 2) рентгенофазовый анализ (камера-монокроматор «FR-552», излучение $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$, и Cu-K), 3) локальный рентгеноспектральный анализ (анализатор «САМЕВАХ-microbeam», K_{α} -линии для германия и ванадия и L_{α} -линия для гафния), 4) измерение твердости (твердомер «ТП-7р-1», нагрузка 49 Н), 5) измерение микротвердости (микротвердомер «ПМТ-3», нагрузка 0.098 Н), 6) измерение удельного электросопротивления (четырёхзондовая микроголовка, $T = 293 \text{ К}$), 7) изу-

чение температурной зависимости удельного электросопротивления сплавов (четырёхзондовый метод измерения сопротивления на постоянном токе).

Для изучения зависимости от температуры удельного электросопротивления $\rho(T)$ сплавов на основе тройных интерметаллидов были приготовлены образцы, имеющие форму параллелепипедов, к которым с помощью электроискровой сварки приваривали медные контакты диаметром 50 мкм. Измерения проводили в сосуде Дьюара с жидким гелием на образцах, охлажденных до температуры 4.2 К. Датчиками температуры служили калиброванные термодпары $\text{Cu-CuFe}_{0.025}$. Обработку данных (расчет ρ , коммутация тока, усреднение напряжения, построение зависимости $\rho(T)$) проводили на компьютере IBM PC. Абсолютная и относительная точность измерения составила соответственно ± 10 и $\pm 1\%$. Точность определения значения T_c равна $\pm 0.1 \text{ К}$.

Кристаллическую структуру тройных соединений определяли методом порошка на дифрактометре «ДРОН-3.0» по схеме Брегга–Брентана [20, 21]. В качестве внутреннего стандарта применяли германий и кремний высокой чистоты. Уточнение координат и тепловых изотропных поправок атомов проводили с использованием комплекса программ ПМНК [22]. Достоверность модели проводили по значению фактора расходимости при $R < 0.10$. На основании результатов, полученных с помощью указанных методов физико-химического анализа, было построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы гафний–ванадий–германий при 1170 К, представленное на рис. 1. Вид сечения характеризуется наличием большого числа двух- и трехфазных областей. Это обусловлено образованием при данной температуре 11 двойных и 3 новых тройных интерметаллических соединений. Взаимная растворимость гафния, ванадия и германия в тройной системе не превышает 1–1.5 ат.%. Протяженность области тройных твердых растворов на основе большинства интерметаллических

Таблица 3

Межатомные расстояния (σ) и координационные числа атомов (к.ч.) в структуре соединения HfVGe

АТОМЫ	σ , нм	к.ч.
Hf – 3V	0.303(1)	16
Hf – 6V	0.306(1)	
Hf – 3Ge	0.306(1)	
Hf – 4Hf	0.319(1)	
V – 2V	0.258(3)	12
V – 2 Ge	0.261(1)	
V – 2V	0.264(3)	
V – 2 Hf	0.303(1)	
V – 4Hf	0.306(1)	
Ge – 6V	0.261(1)	
Ge – 6Hf	0.306(1)	

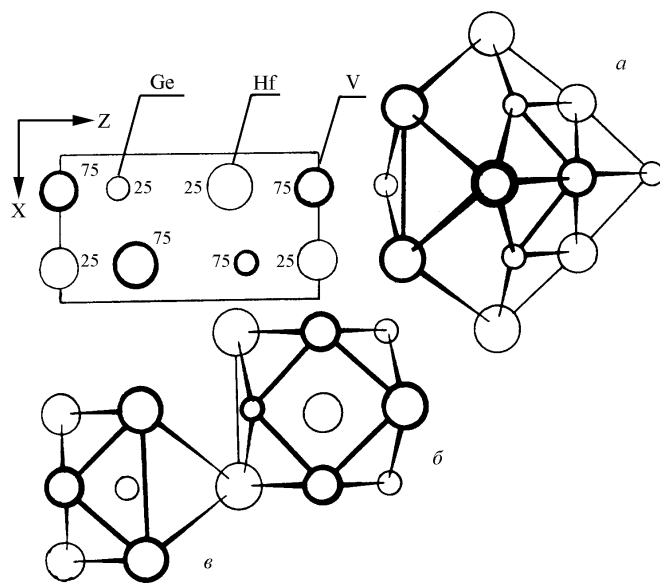


Рис. 2. Проекция структуры соединения HfVGe на плоскость XZ и координационные многогранники атомов: а) HfGe₅V₄Hf₈, б) V₄Ge₄Hf₄, в) GeV₄Hf₅

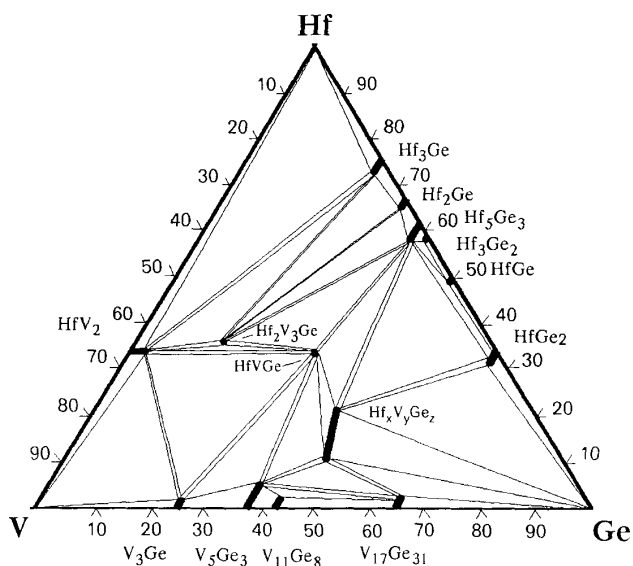


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы гафний-ванадий-германий при 1170 К

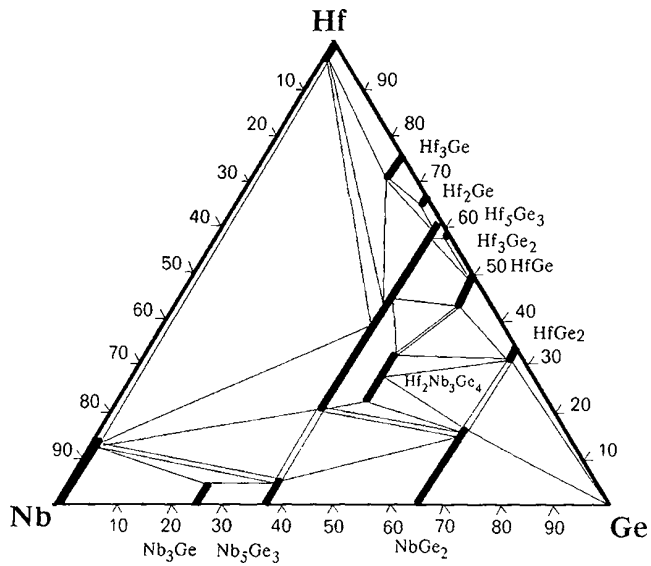


Рис. 3. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы гафний-ниобий-германий при 1170 К

Т а б л и ц а 4

Координаты и тепловые поправки атомов в структуре соединения HfVGe

Атомы	Правильная система точек	X	Y	Z	$B_{\text{изо}}^2$ (10 ²), нм ²
2Hf	2(c)	1/4	1/4	0.638(1)	1.1(2)
2V	2(b)	3/4	1/4	0	0.5(1)
2Ge	2(c)	1/4	1/4	0.259(2)	1.4(2)

соединений незначительна (не более 3 ат.% Hf для V_3Ge , $V_{11}Ge_8$ и $V_{17}Ge_{31}$, не более 1–2 ат.% V для HfGe, Hf_3Ge_2 и Hf_2Ge). Растворимость ванадия в соединениях Hf_3Ge и Hf_5Ge_3 составляет 5 ат.%, а в соединении $HfGe_2$ – около 4–5 ат.%. Германид V_5Ge_3 проникает в тройную область не более чем на 7.5 ат.% Hf. Растворимость германия в соединении HfV_2 не превышает 4 ат.%.

В системе гафний–ванадий–германий при 1170 К установлено существование трех тройных интерметаллических соединений, области однородности которых определяли по данным микроскопического, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов. Результаты локального рентгеноспектрального анализа приведены в табл. 1. Соединение HfVGe существует при 33.3 ат.% Hf, 33.3 ат.% V и 33.4 ат.% Ge, причем его область гомогенности не превышает 1–2 ат.% по всем компонентам. Область однородности соединения Hf_2V_3Ge также не превосходит 1–2 ат.% по всем компонентам и существует при 33–35 ат.% Hf, 48–49 ат.% V и 16–17 ат.% Ge. Помимо соединений HfVGe и Hf_2V_3Ge в данной системе существует тройной германид с областью гомогенности, простирающейся от 10.8 до 21.7 ат.% Hf, от 36.0 до 42.8 ат.% V и от 42.3 до 46.4 ат.% Ge. Кристаллическую структуру этого соединения не определяли.

Дифрактограмма, отвечающая образцу на основе соединения Hf_2V_3Ge , хорошо индицируется в гексагональной сингонии с периодами $a = 0.52216(6)$, $c = 0.8462(1)$ нм. Состав соединения, сингония и периоды решетки позволили предположить структуру типа $MgZn_2$ (пространственная группа $P6_3/mmc$). Расчет дифрактограммы подтвердил это предположение ($R = 0.095$ для 66 отражений). Координаты и тепловые поправки атомов приведены в табл. 2, межатомные расстояния и координационные числа атомов – в табл. 3. Упорядоченное распределение атомов гафния и ванадия по правильным системам точек соот-

ветственно 4(f) и 6(h) исходного типа $MgZn_2$ указывает на образование сверхструктуры. Аналогичное распределение атомов было определено ранее для структуры соединения Mg_2Cu_3Si [23]. Дифрактограмма, соответствующая образцу на основе германида HfVGe, хорошо индицируется в тетрагональной сингонии с периодами решетки $a = 0.37017(7)$, $c = 0.7242(1)$ нм. Было сделано предположение, что это соединение кристаллизуется в структурном типе PbFCl. Расчет дифрактограммы это подтвердил. Фактор расходимости (R) был определен равным 0.097

Т а б л и ц а 5

Межатомные расстояния (σ) и координационные числа атомов (к.ч.) в структуре соединения HfVGe

Атомы	σ , нм	к.ч.
Hf – 4Ge	0.272(1)	17
Hf – Ge	0.275(2)	
Hf – 4V	0.321(1)	
Hf – 4Hf	0.330(1)	
Hf – 4Hf	0.370(1)	
V – 4V	0.262(1)	12
V – 4Ge	0.264(1)	
V – 4Hf	0.321(1)	
Ge – 4V	0.264(1)	9
Ge – 4Hf	0.272(1)	
Ge – Hf	0.275(2)	

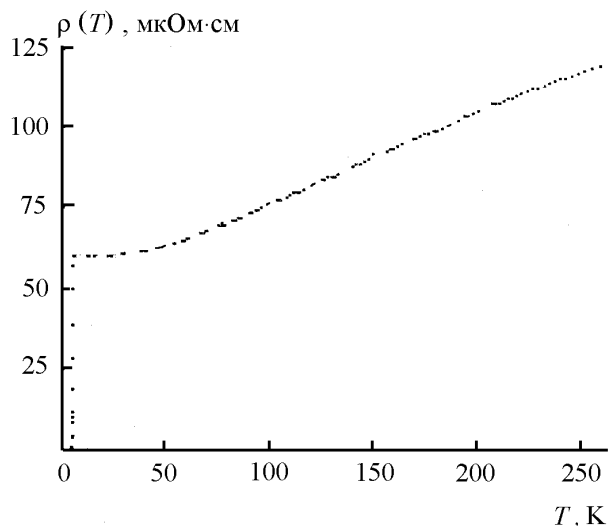


Рис. 4. Кривая зависимости удельного электросопротивления сплава на основе соединения HfVGe от температуры

для 40 отражений. Полученные значения координат и тепловых поправок атомов в структуре соединения HfVGe (пространственная группа $P4/nmm$) приведены в табл. 4, межатомные расстояния и координационные числа атомов – в табл. 5.

На рис. 2 показаны проекция структуры соединения HfVGe на плоскость XZ и координационные многогранники атомов. Максимальное координационное число (к.ч.) 17 имеет атом гафния, для атома ванадия к.ч. равно 12 и координационный многогранник является деформированным кубооктаэдром. Атом германия находится в центре деформированной тетрагональной антипризмы с дополнительным атомом гафния против центра большей четырехугольной грани, координационное число атома германия равно 9. Кристаллическую структуру соединения HfVGe можно представить в виде укладки сетей антипризм GeV_4Hf_4 , разделенных слоями пустых тетраэдров и атомов гафния. Соединения Hf_2V_3Ge и HfVGe являются новыми представителями тройных германидов, образующихся при взаимодействии германия с переходными металлами.

Таким образом, в системе гафний–ванадий–германий на изоконцентрате 33.3 ат.% Hf существует твердый раствор германия в сплаве на основе соединения HfV_2 со структурой типа $MgCu_2$ и два тройных соединения: Hf_2V_3Ge и HfVGe. Замещение 16 ат.% ванадия германием в структуре HfV_2 приводит к образованию тройного соединения Hf_2V_3Ge . При этом наблюдается переход структуры типа $MgCu_2$ в $MgZn_2$. Симметрия изменяется от кубической к гексагональной. Структурные типы $MgCu_2$ и $MgZn_2$ являются

близкородственными, характеризуются плотнейшими упаковками атомов различного размера и принадлежат семейству фаз Лавеса. В них можно выделить атомные сетки двух типов, чередование которых различно. Дальнейшее увеличение содержания германия до 33 ат.% способствует стабилизации тройного соединения HfVGe с тетрагональной кристаллической решеткой типа PbFCI.

Характер фазовых равновесий в системе гафний–ванадий–германий заметно отличается от ранее установленных фазовых равновесий в системе гафний–ниобий–германий при 1170 К [24]. Переходные металлы (гафний и ванадий) расположены в различных подгруппах и периодах Периодической системы Д.И. Менделеева, чем обусловлено заметное различие их свойств (таких как кристаллическая структура, электроотрицательность, размер атомов и др.), оказавшееся благоприятным для образования большого числа тройных соединений. Различия природы атомов гафния и ванадия влияют также на образование тройных твердых растворов на основе двойных соединений: для большинства из них характерна незначительная глубина проникновения в тройную систему. В системе гафний–ниобий–германий протяженность области тройных твердых растворов на основе двойных соединений подобного состава значительно выше (рис. 3), что можно объяснить более легким взаимным замещением в них атомов гафния и ниобия как атомов переходных металлов больших периодов. Наиболее протяженными в обеих системах являются области твердых растворов на основе соединений состава Me_3Ge_3 . С целью изучения растворимости ванадия в сплаве на основе соединения Hf_5Ge_3 было проведено изучение кристаллической структуры сплава, содержащего 3 ат.% V. Кристаллическую структуру определяли методом порошковой дифрактометрии (дифрактометр «ДРОН-3.0»). Установлено, что атомы ванадия замещают атомы гафния, занимающие правильную систему точек 4(d) и имеющие меньшее к.ч. (14). Поэтому область твердого раствора направлена вдоль изоконцентраты германия. Значение фактора расходимости $R = 0.094$. Координаты и тепловые поправки атомов приведены в табл. 6, межатомные расстояния и координационные числа атомов – в табл. 7. В области тройного твердого раствора на основе соединения Hf_5Ge_3 ($a = 0.7865(5)$ и $c = 0.5543(6)$ нм) замещение 3 ат.% гафния ванадием приводит к изменению параметров элементарной ячейки: $a = 0.7934(3)$ и $c = 0.5509(2)$ нм.

Для ряда сплавов системы гафний–ванадий–германий измеряли твердость и микротвердость. Наибольшие значения твердости и микротвердости имеют

Таблица 6

**Координаты и тепловые поправки атомов в структуре твердого раствора ванадия
в соединении Hf_5Ge_3**

Атомы	Правильная система точек	Заполнение, %	X	Y	Z	$B_{\text{вво}} (10^2), \text{нм}^2$
4Hf1	4(d)	85.8	1/3	2/3	0	0.7(4)
6Hf2	6(g)	100	0.245(1)	0	1/4	0.5(2)
6Ge	6(g)	100	0.601(4)	0	1/4	0.9(6)
4V	4(d)	14.2	1/3	2/3	0	0.7(4)

Таблица 7

Межатомные расстояния (σ) и координационные числа атомов (к.ч.) в структуре твердого раствора ванадия и соединения Hf_5Ge_3

Атомы	$\sigma, \text{нм}$	к.ч.
Hf1(V) – 2 Hf1(V)	0.2754(0)	14
Hf1(V) – 6Ge	0.2790(8)	
Hf1(V) – 6Hf2	0.3353(7)	
Hf2 – 2Ge	0.2770(3)	15
Hf2 – Ge	0.2830(3)	
Hf2 – 2Ge	0.3010(1)	
Hf2 – 4Hf1(V)	0.3353(7)	
Hf2 – 2Hf2	0.3360(1)	
Hf2 – 4Hf2	0.3370(8)	
Ge – 2Hf2	0.2770(3)	9
Ge – 4Hf1(V)	0.2790(8)	
Ge – Hf2	0.2830(3)	
Ge – 2Hf2	0.3010(1)	

сплавы на основе германидов ванадия и образцы, соответствующие их областям гомогенности. Малые добавки гафния (2.5 ат.%) способствуют увеличению значения микротвердости сплавов на основе соединения V_5Ge_3 от 9000 ± 200 до 10000 ± 200 Мпа соответственно. Добавки ванадия вызывают уменьшение значений твердости сплавов из областей твердых растворов на основе всех двойных германидов гафния. Например, значения микротвердости сплавов на основе соединения Hf_5Ge_3 изменяются от 7700 ± 100 до 6900 ± 100 Мпа при легировании их 5.0 ат.% V.

Удельное электросопротивление сплавов системы гафний–ванадий–германий измеряли при комнатной температуре. Полученные результаты для сплавов на основе двойных и тройных германидов приведены в табл. 8. Добавление третьего компонента к сплавам на основе двойных соединений вызывает в основном увеличение значения ρ . Так, легирование 7.5 ат.% Hf сплава на основе соединения V_5Ge_3 изменяет значения ρ до $330 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Для сплава на основе соединения Hf_3Ge значения ρ увеличиваются до $165 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при легировании 3.0 ат.% V.

В работе изучали также температурные зависимости удельного электросопротивления в интервале 250–4.2 К для сплавов на основе соединений V_3Ge , HfV_2 , $\text{Hf}_{10.8-21.7}\text{V}_{36.0-42.8}\text{Ge}_{42.3-46.4}$, $\text{Hf}_2\text{V}_3\text{Ge}$, HfVGe и образцов из областей их гомогенности. Для всех исследованных образцов (кроме $\text{Hf}_{10.8-21.7}\text{V}_{36.0-42.8}\text{Ge}_{42.3-46.4}$) характерен металлический тип проводимости: значения ρ уменьшаются по мере понижения температуры. Полученные значения $\rho_{\text{насыщ}}$ для исследованных сплавов приведены в табл. 8. Значения остаточного удельного электросопротивления ($\rho_{\text{ост}}$), характеризующие структурное состояние образцов, типичны для поликристаллических образцов интерметаллидов. На рис. 4 приведена кривая температурной зависимости

Таблица 8

Значения измерения физико-химических свойств сплавов на основе германидов системы гафний – ванадий – германий

Состав, ат.%			Фаза	Периоды решетки, нм			Твердость Н	Микротвердость HV	Электросопоротивление ρ-10
Hf	V	Ge		a	b	c			
33.3	66.7	–	HfV ₂	0.7382(2)	–	–	4300±100	4300±100	70±10
33.3	65.0	1.7	HfV ₂	0.7376(2)	–	–	–	–	–
2.0	33.4	64.6	V ₁₇ Ge ₃₁	0.5968(1)	–	8.375(2)	7200±200	–	250±20
–	34.9	65.1	V ₁₇ Ge ₃₁	0.5907(4)	–	8.3563(4)	7800±100	7000±100	690±20
–	35.4	64.6	V ₁₇ Ge ₃₁	0.5907(2)	–	8.350(1)	–	–	–
3.0	74.0	23.0	V ₃ Ge	0.4784(2)	–	–	10200±200	9000±100	–
–	76.0	24.0	V ₃ Ge	0.4784(2)	–	–	11100±300	7900±100	–
2.0	73.0	25.0	V ₃ Ge	0.4783(2)	–	–	9500±200	9000±200	–
–	77.0	23.0	V ₃ Ge	0.4777(4)	–	–	8100±200	8200±100	–
–	75.0	25.0	V ₃ Ge	0.4785(1)	–	–	–	–	–
2.5	60.0	37.5	V ₅ Ge ₃	0.9556(5)	–	0.4841(3)	–	–	220±20
–	62.5	37.5	V ₅ Ge ₃	0.9566(5)	–	0.4841(3)	9000±100	7000±100	210±22
7.5	55.0	37.5	V ₅ Ge ₃	0.9569(4)	–	0.4844(1)	8900±200	6900±100	330±30
5.0	57.5	37.5	V ₅ Ge ₃	0.9568(5)	–	0.4843(1)	9800±200	7300±100	290±20
2.0	56.0	42.0	V ₁₁ Ge ₈	–	–	–	–	–	440±20
–	58.4	41.6	V ₁₁ Ge ₈	1.3100(1)	1.610(2)	0.5021(4)	7000±150	5200±200	350±20
–	57.9	42.1	V ₁₁ Ge ₈	1.3100(1)	1.610(2)	0.5021(5)	–	–	–
33.3	–	66.7	HfGe ₂	0.3793(1)	1.4885(2)	0.3751(2)	5800±100	4900±100	170±20
60.0	–	40.0	Hf ₅ Ge ₂	1.0922(3)	–	0.5421(3)	6000±100	5700±100	110±20
62.5	–	37.5	Hf ₅ Ge ₃	0.7941(1)	–	0.5542(2)	7700±100	8200±100	190±20
60.0	2.5	37.5	Hf ₅ Ge ₃	0.7944(5)	–	0.5548(7)	–	–	–
57.5	5.0	37.5	Hf ₅ Ge ₃	–	–	–	6900±100	6300±100	–
66.7	–	33.3	Hf ₂ Ge	0.6595(2)	–	0.5296(3)	9000±100	9800±100	40±10
65.0	2.0	33.0	Hf ₂ Ge	0.6589(2)	–	0.5303(3)	–	–	100±10
75.0	–	25.0	Hf ₅ Ge	1.0925(4)	–	0.5426(3)	9100±100	8000±100	150±10
74.0	2.0	24.0	Hf ₅ Ge	1.0920(1)	–	0.5420(2)	–	–	–
71.0	3.0	26.0	Hf ₅ Ge	–	–	–	–	–	165±10
33.3	33.3	33.4	HfVGe	0.37017(7)	–	0.7242(1)	–	–	–
22.2	33.3	44.5	Z	–	–	–	–	–	–
34.5	49.0	16.5	Hf ₂ V ₃ Ge	0.52216(6)	–	0.8462(1)	–	–	–
50.0	–	50.0	HfGe	0.7066(8)	0.3905(3)	0.5355(2)	5900±100	5700±100	160±20

удельного электросопротивления для сплава на основе HfVGe, при температуре 5.7 К сплав переходит в сверхпроводящее состояние. Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние определена по середине резистивного перехода. Для сплавов на основе остальных интерметаллидов при температуре выше 4.2 К сверхпроводящие свойства не обнаружены. Для подтверждения вывода о том, что сверхпроводником является именно соединение HfVGe, была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для этого соединения. В области температур $T < T_c$ обнаружена диамагнитная аномалия при температуре T_c , соответствующей положению резистивного перехода по шкале температур. При температуре выше T_c соединение представляет собой паулиевский парамагнетик. Абсолютное значение эффекта Мейснера показало, что не менее 30% объема образца находилось в сверхпроводящем состоянии при $T = 4.2$ К. Обнаруженная диамагнитная аномалия

$\chi(T)$ позволила сделать вывод о том, что сверхпроводимость в образце HfVGe является свойством самого соединения. Добавка 2 ат.% Hf повышает значения $\rho_{\text{насыщ}}$ сплава на основе соединения $V_3\text{Ge}$ до $88 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Легирование приводит к нарушению плотноупакованных цепочек из атомов ванадия, что обуславливает искажение кристаллической решетки типа A15. Следствием этого является увеличение значения $\rho_{\text{насыщ}}$ при введении в сплав третьего компонента.

Зависимость удельного электросопротивления от температуры для сплавов на основе соединения HfV₂ характеризуется наличием перелома при $T = 125$ К. Это обусловлено, вероятно, мартенситным превращением интерметаллида, о котором сообщалось в работах [25, 26]. Легирование 3 ат.% Ge способствует установлению практически линейной зависимости $\rho(T)$ при понижении температуры. Значение $\rho_{\text{насыщ}}$ для этого образца определено равным $43 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Перелом, наблюдавшийся для чистого HfV₂, исчезает.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03881а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудометкина М.В., Серопегин Ю.Д., Гузей Л.С., Мамедов Р.И. Деп. ВИНТИ. № 5151 от 16.07.87.
2. Серопегин Ю.Д., Рудометкина М.В. V Всесоюз. конф. по кристаллохимии интерметаллических соединений / Тез. докл. Львов, 1989. С. 71.
3. Гузей Л.С., Соколовская Е.М., Соколова И.Г., Беляева Э.И., Гузей Людм.С., Ронами Г.Н., Кузнецова С.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1968. № 4. С. 52.
4. Kamjathy S. // J. Less-Common Metals. 1961. 3. P. 468.
5. Rudy E., Windisch St. // J. Less-Common Metals. 1968. 15. P. 13.
6. Nowotny H. // Radex Rundschau. 1960. 6. S. 367.
7. Smith J.F., Bailey D.M. // Acta Cryst. 1957. 10. P. 341.
8. Parthe E. // Acta Cryst. 1959. 12. P. 559.
9. Robteutscher W., Shubert K. // Z. Metallkunde. 1965. 56. S. 40.
10. Shubert K., Raman A., Rossteutscher W. // Z. Naturwissenschaften. 1964. 51. S. 506.
11. Shubert K., Meissner H.G., Potozsche M., Rossteutscher W., Stolz E. // Z. Naturwissenschaften. 1962. 49. S. 57.
12. Smith J.F., Bailey D.M. // J. Less-Common Metals. 1972. 27. P. 169.
13. Марко М.А., Кузьма Ю.Б. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1977. 13. С. 925.
14. Wallbaum H.J. // Z. Naturwissenschaften. 1944. 32. S. 76.
15. Holleck H. // Monatsh.Chem. 1963. 94. S. 247.
16. Гладышевский Е.И., Кузьма Ю.Б. // ДАН УССР. 1958. 20. С. 1208.
17. Holleck H., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh.Chem. 1963. 94. S. 497.
18. Vollekke H., Wittman A., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1964. 95. S. 1544.
19. Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Айхлер К.Н., Зволинский О.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 3. С. 214.
20. Асланов Л.А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа М., 1983. С. 287.
21. Франк-Каменецкий В.А. Руководство по рентгеноструктурному исследованию минералов. М., 1975. С. 400.
22. Печарский В.К., Завалий П.Ю., Аксельруд Л.Г. // Вестн. Львовск. ун-та. Сер. хим. 1984. № 25. С. 9.
23. Laves F., Wallbaum H. // Z. anorg. Chem. 1942. 18. №1. S. 110.
24. Seropegin Yu.D., Rudometkina M.V. // J. Less-Common Metals. 1987. 135. P. 127.
25. Финкель В.А., Пушкарев Е.А. // ЖЭТФ. 1980. 78. С. 842.
26. Кожанов В.Н., Романов Е.П., Верховский С.В., Степанов А.П. // Физ. мет. и металловедение. 1979. 48. С. 1249.

Поступила в редакцию 18.02.96