

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ КАРБИДНЫХ СПЛАВОВ $V_xTi_yC_z$: АБ ИНИТЮ ЛМТО-РАСЧЕТЫ

© А.Л.Ивановский, И.С.Елфимов

Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 18 марта 1996 г.
В окончательной редакции 29 мая 1996 г.)

Исследования тройных сплавов $M_xM'_yC_z$ (где M, M' — переходные $3d-5d$ -металлы (ПМ) IVa, Va подгрупп) ориентированы прежде всего на поиск композиций со свойствами, экстремальными по отношению к характеристикам исходных бинарных карбидных фаз $MC_x, M'C_x$ [1,2], которые образуют непрерывные ряды твердых растворов (ТР), относящихся к сплавам внедрения [3].

Среди последних внимание привлекает система Ti-V-C, где формируется непрерывный ряд ТР $V_xTi_yC_z$, изоструктурных и изоэлектронных карбонитридам титана TiC_xN_y , проявляющих существенно немонотонную концентрационную зависимость ряда электромагнитных и термомеханических свойств [1,2].

Попытки описать наблюдаемую неаддитивность ряда свойств $V_xTi_yC_z$ -сплавов от их состава (магнитную восприимчивость, спектральные характеристики и др.) предпринимались в рамках модели сильной связи [4], параметрических фрагментарных методов МО ЛКАО [5,6]. Особенности распределения парциальных состояний атомов-компонентов, входящих в состав данных сплавов (системы TiC:V; VC:Ti, задача единичной примеси замещения) обсуждались [7,8] на основе расчетов линеаризованным методом «muffin-tin» орбиталей-функции Грина (ЛМТО-ФГ).

Во всех работах [4-9] углеродная подрешетка тернарных карбидов полагалась комплектной, и основное внимание уделялось трансформации электронного энергетического спектра (ЭЭС) $V_xTi_{1-x}C_{1.0}$ при вариации отношений V/Ti . Хорошо известно, однако, что как карбид ванадия, так и сплавы на его основе обладают широкими областями гомогенности по неметаллу (причем для VC_z максимальное содержание углерода для образцов, получаемых в равновесных условиях, не

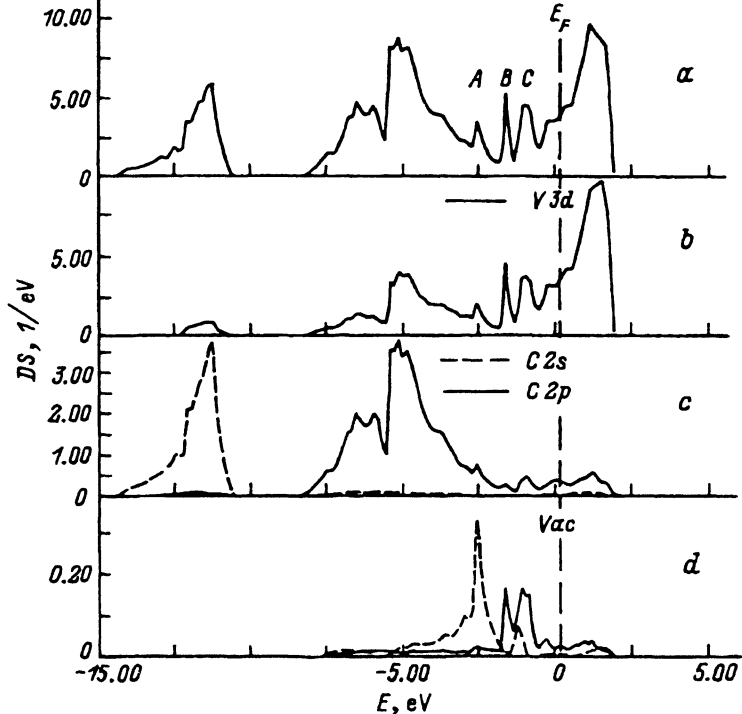


Рис. 1. Полная (a) и локальные (b, c) плотности состояний (DS) $VC_{0.875}$. d — распределение состояний С-вакансии.

превышает значения $z \sim 0.88$), а введение ванадия в карбидные сплавы в качестве компонента инициирует возникновение С-вакансий [1-2].

Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния вакансий по С-подрешетке на зонную структуру сплавов $V_xTi_yC_z$.

В качестве модели использована 16-атомная суперячейка (в кубической В1-структуре) состава V_8C_8 , имитирующая исходный бездефектный $VC_{1.0}$. Замена одного атома углерода на «пустую» МТ-сферу (суперячейка V_8C_7) моделировала карбид состава $VC_{0.875}$ с упорядоченным расположением С-дефектов. Отметим, что образование сверхструктур с регулярным дальним порядком распределения вакансий в области гомогенности (либо атомов-компонентов в ТР) обнаружено [10,11] экспериментально для большинства двойных карбидов и их сплавов, причем, согласно [10], именно упорядоченное состояние является равновесным при пониженных температурах. Ячейка V_7TiC_7 моделировала сплав $V_{0.875}Ti_{0.105}C_{0.875}$, кроме того, был рассчитан сплав $V_{0.125}Ti_{0.875}C_{0.875}$ (ячейка VTi_7C_7).

Параметры решеток заимствовались из работ [1,2]. Расчеты выполнены самосогласованным ab initio линейаризованным методом «muffin-tin» орбиталей (ЛМТО), методология которого изложена в монографии [12].

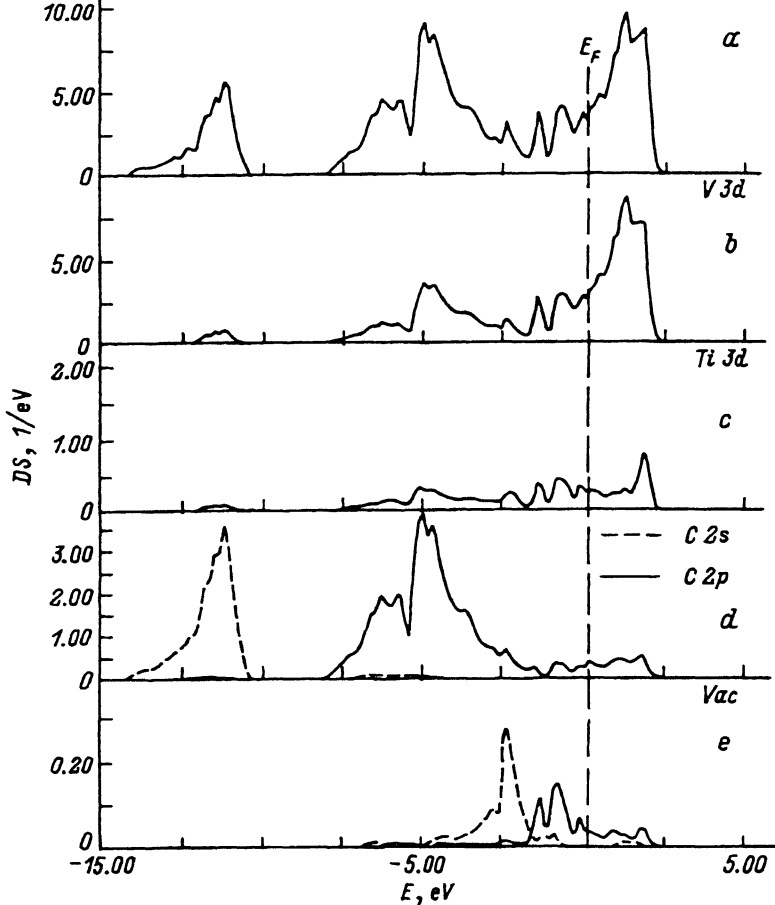


Рис. 2. Полная (а) и локальные (b-d) плотности (DS) состояний сплава $V_{0.875}Ti_{0.125}Co_{0.875}$.
 e — распределение состояний С-вакансии.

Полные и локальные плотности состояний (ППС, ЛПС) рассчитанных систем приводятся на рис. 1,2, некоторые параметры ЭЭС — в табл. 1,2.

Рассмотрим влияние С-вакансий на зонную структуру бинарного карбида ванадия, рис. 1. Получено, что ЭЭС идеального комплектно-го $VC_{1.0}$ содержит, как это было показано и в предыдущих вычислениях [9], выделенную низкоэнергетическую подполосу квазиостовых $C2s$ -, подполосу гибридных $C2p-V3d$ и частично заполненную подполосу делокализованных металлических d, s, p -функций. Из рис. 1 видно, что возникновение С-вакансии приводит к формированию новой группы состояний (пики А-С) в минимуме ПС между $p-d$ - и d, s, p -подобными подполосами. В соответствии с принятой терминологией [9], последние следует отнести к «вакансионным» состояниям, а их генезис может быть объяснен с учетом частичного снятия расщепления (на связывающие и антисвязывающие орбитали в кристаллическом поле комплектно-го $VC_{1.0}$) d -состояний атомов ванадия, координирующих дефект, и

Энергия Ферми E_F (eV), полная $N(E_F)$ и парциальные n_l (1/eV) плотности состояний на уровне Ферми для сплавов в системе Ti-V-C

Параметр	Сплав			
	VC _{1.0}	VC _{0.875}	V _{0.875} Ti _{0.125} C _{0.875}	V _{0.125} Ti _{0.875} C _{0.875}
E_F	0.2400	0.3423	0.3789	0.1844
$N(E_F)$	4.138	3.558	3.225	3.623
$n_l(V3d)$	3.661	2.925	2.541	1.464
$n_l(V4p)$	0.096	0.109	0.072	0.064
$n_l(V4s)$	0.023	0.144	0.012	0.013
$n_l(Ti3d)$	—	—	0.223	1.293
$n_l(Ti4p)$	—	—	0.014	0.155
$n_l(Ti4s)$	—	—	0.044	0.137
$n_l(C2s)$	0.014	0.009	0.008	0.003
$n_l(C2p)$	0.344	0.355	0.272	0.333
$n_l(Vac.s)^*$	—	0.001	0.001	0.042
$n_l(Vac.p)$	—	0.015	0.038	0.119

* Состояния С-вакансий.

Таблица 2

Заряды в МТ-сферах вакансии (q, e) и энергия когезии E_{coh} (eV) для сплавов в системе Ti-V-C

Параметр	Сплав			
	VC _{1.0}	VC _{0.875}	V _{0.875} Ti _{0.125} C _{0.875}	V _{0.125} Ti _{0.875} C _{0.875} *
q, e	—	0.904	0.877	0.689 (0.672)
E_{coh}, eV	0.806	0.784	0.772	0.739 (0.734)

* В скобках приведены значения q, E_{coh} для TiC_{0.875}.

их переходом в несвязывающую («прифермиевскую») область. Часть данных состояний, «захватываясь» МТ-сферой дефекта, формирует отмеченные «собственные» состояния вакансий, рис. 1. Поскольку вакансионные состояния расположены ниже E_F и полностью заняты, то при переходе VC_{1.0} → VC_{0.875} ПС на уровне Ферми ($N(E_F)$) уменьшается (табл. 1), в отличие, например, от TiC_x, где данная группа уровней лежит в непосредственной близости от E_F и с уменьшением соотношения C/Ti $N(E_F)$ растет [9]. Указанные особенности сохраняются и для тройного сплава V_{0.875}Ti_{0.125}C_{0.875} (рис. 2), причем введение в состав VC_x титана не меняет общего вида и последовательности расположения состояний в спектре матрицы. Вновь, вблизи E_F возникает заполненная подполоса вакансионных состояний, в формировании которой принимают участие d -орбитали атомов Ti, V, которые, в свою очередь, образуют дополнительные металл-металл связи, отсутствующие в комплектах кристаллах. Что касается состояний атомов углерода,

сохраняющих октаэдрическое окружение, то форма из ЛПС остается достаточно стабильной (рис. 1, 2); иными словами, возмущение, вносимое дефектом в спектр карбидных сплавов, носит локальный характер и затрагивает лишь состояния атомов своего ближнего (металлического) окружения.

В свою очередь отмеченное возмущение внешних состояний в присутствии С-дефекта оказывается существенно различным для атомов Ti и V, что особенно четко прослеживается при сравнении их ЛПС для сплава $V_{0.125}Ti_{0.875}C_{0.875}$, когда в отличие от титана V3d-состояния формируют интенсивные резонансы (табл. 1) вблизи E_F и принимают наиболее активное участие в образовании упомянутых «дополнительных» взаимодействий металл-металл, которые могут частично компенсировать энергетический «проигрыш» при разрыве связей M-C, т. е. будут способствовать уменьшению дестабилизирующего воздействия вакансий на карбидные сплавы.

Высказанное предположение прямо подтверждают оценки энергии когезии рассчитанных сплавов (E_{coh}), которая определялась как разность полной энергии кристалла и суммы собственных энергий составляющих его атомов, табл. 2. Видно, что если переход $VC_{0.875} \rightarrow V_{0.875}Ti_{0.125}C_{0.875}$ сопровождается уменьшением E_{coh} , то введение в состав $TiC_{0.875}$ атомов ванадия (сплав $V_{0.125}Ti_{0.875}C_{0.875}$) приводит к росту E_{coh} , стабилизируя кристалл.

Отмеченные различия в распределении «вакансионных» состояний V и Ti непосредственно отражаются на величине эффективных зарядов дефектов: с ростом содержания титана заряды в МТ-сфере С-вакансии заметно уменьшаются, табл. 2.

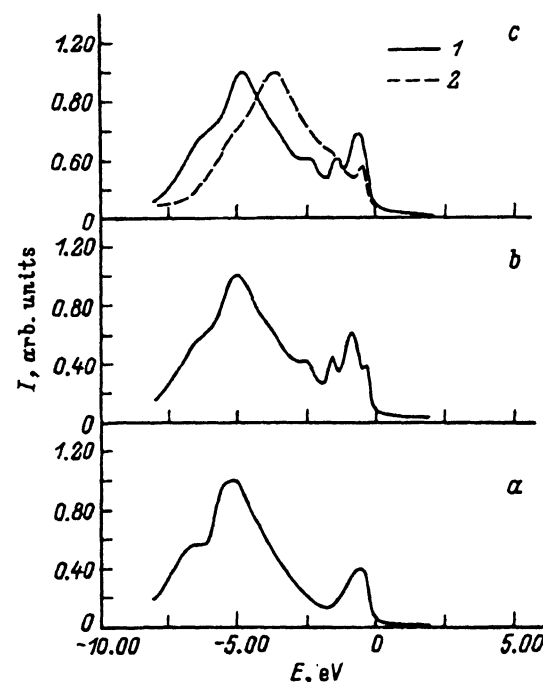


Рис. 3. Теоретические формы фотоэлектронных спектров $VC_{1.0}$ (a), $VC_{0.875}$ (b), а также $V_{0.875}Ti_{0.125}C_{0.875}$ (1) и $V_{0.125}Ti_{0.875}C_{0.875}$ (2) (c).

Одним из эффективных методов, получивших в последнее время широкое применение для изучения валентного спектра карбидов [9], является фотоэлектронная спектроскопия. На основе результатов проведенных зонных расчетов были построены теоретические формы фотоэлектронных спектров (ФЭС) для рассмотренных сплавов $Ti_xV_yC_z$, интенсивность которых, согласно методике [13], оценивалась как

$$I(E+\omega) \sim \sum_l \{ x\sigma_l^{Ti}(E+\omega)n_l^{Ti}(E) + y\sigma_l^V(E+\omega)n_l^V(E) + z\sigma_l^C(E+\omega)n_l^C(E) \},$$

где σ_l и n_l — сечения фотоионизации и локальные плотности состояний соответственно. Полученные ФЭС представлены на рис. 3. Обращает на себя внимание хорошо разрешенная структура линий вблизи E_F , которая отражает специфику распределения прифермиевских состояний, определяемую прежде всего дальним порядком в распределении дефектов, принятом в нашей модели. Как показывают имеющиеся расчеты карбидных (нитридных) сплавов, выполненные в предположении разупорядоченного типа распределения примесей замещения (внедрения) либо дефектов (в частности, с использованием метода когерентного потенциала [9,14,15]), для подобных систем происходит «размытие» тонких деталей спектральных субструктур. Поэтому можно ожидать, что прямое квантово-химическое моделирование различных типов упорядочения разноразных атомов и вакансий в объеме рассмотренных сплавов совместно с экспериментальными исследованиями их ФЭС (которые к настоящему времени отсутствуют) явится эффективным подходом к определению их структурных особенностей.

Список литературы

- [1] Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения. Мир. М. (1971). Т. 1. С. 216–238.
- [2] Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхая, В.С. Нешпор. Физическое материаловедение карбидов. Наук. думка. Киев (1974). С. 122–149.
- [3] А.А. Смирнов. Теория сплавов внедрения. Наука. М. (1979). 368 с.
- [4] Л.П. Мохрачева, П.В. Гельд, В.А. Шхай. Изв. вузов. Физика **23**, 1, 15 (1980).
- [5] A.L. Ivanovsky, V.A. Gubanov, V.P. Zhukov, G.P. Shveikin. Phys. Stat. Sol. (b) **98**, 3, 79 (1980).
- [6] В.М. Черкашенко, А.В. Ежов, М.П. Буцман, А.Л. Ивановский, Б.В. Митрофанов, В.А. Губанов. ЖСХ **25**, 5, 55 (1984).
- [7] A.L. Ivanovsky, V.I. Anisimov, A.I. Lichtenstein, V.A. Gubanov, J. Phys. Chem. Sol. **49**, 5, 479 (1988).
- [8] A.L. Ivanovsky, G.P. Shveikin. Phys. Stat. Sol. (8) **181**, 4, 251 (1994).
- [9] А.Л. Ивановский, В.П. Жуков, В.А. Губанов. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. Наука. М. (1990). 220 с.
- [10] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Наука. М. (1988). 308 с.
- [11] А.И. Гусев. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. Наука. М. (1991). 286 с.
- [12] H. Skriver. The LMTO Method. Springer. Berlin–Heidelberg–N.Y.–Tokyo (1984). 122 p.
- [13] P. Weinberger. Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter. Clarendon. Oxford (1990). 214 p.
- [14] J. Petru, J. Klima, P. Herzig. Z. Phys. B: Cond. Matter. **76**, 483 (1989).
- [15] V.A. Gubanov, A.L. Ivanovsky. In: Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids / Ed. D.E. Ellis. Kluwer Acad. Publ. Dordrecht–Boston–London (1995). P. 225–261.