

УДК 539.124.6 : 546.261

© 1990

УГЛОВАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ АННИГИЛЯЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ И ИХ КАРБИДАХ

А. А. Ремпель, А. П. Дружков, А. И. Гусев

Впервые получены спектры угловой корреляции аннигиляционного излучения в нестехиометрических карбидах переходных металлов IV и V группы. Экспериментально обнаружено промежуточное положение спектра карбида по отношению к спектрам графита и соответствующего переходного металла. На основании этого факта высказано предположение о существенной роли в формировании электронной структуры карбидов как атомов металла, так и атомов углерода. Показано, что в карбидах металлов IV группы энергия Ферми на 1—2 эВ меньше, а доля свободных электронов в 1.5—2 раза больше, чем в карбидах металлов V группы. Указывается на существенное различие параметров аннигиляции позитронов в изоэлектронных карбидах — карбидах переходных металлов одной и той же группы.

Целью настоящего исследования было определение спектров кинетической энергии валентных электронов в переходных металлах IV, V групп, графите С и соединениях переходных металлов с углеродом — кубических карбидах MC_y методом электронно-позитронной аннигиляции. Была также предпринята попытка сопоставления электронных состояний металла и графита с электронными состояниями соответствующего карбида.

Неупорядоченные карбиды переходных металлов IV, V групп имеют простую структуру типа $B1$ с широкой областью гомогенности по углероду [1]. Благодаря этому концентрация структурных вакансий в неметаллической подрешетке карбидов может варьироваться в пределах от 0 до 50 ат.%. В настоящее время до конца не понята причина столь широкой области гомогенности нестехиометрических карбидов со структурой типа $B1$. По-видимому, она связана с особыми свойствами и характеристиками структурной вакансии: зарядом, энтальпией образования, энтальпией миграции и т. д. Можно полагать, что эти характеристики для структурных вакансий существенно отличаются от таковых для термических вакансий.

Для съемки спектров угловой корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ) использовались переходные металлы IV группы Ti и Zr с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой с параметрами $a_{ГПУ} = 2.95$, $c_{ГПУ} = 4.69$ и $a_{ГПУ} = 3.23$, $c_{ГПУ} = 5.15$ Å соответственно и металлы V группы V, Nb и Ta с объемноцентрированной (ОЦК) решеткой с параметрами $a_{ОЦК} = 3.036$, $a_{ОЦК} = 3.30$ и $a_{ОЦК} = 3.31$ Å соответственно. Содержание примесей в металлах не превышало 10^{-3} ат.%. Перед съемкой металлические пластинки были отожжены при 1500 К в течение 6 ч, а затем медленно охлаждены до комнатной температуры для снятия внутренних напряжений и уменьшения содержания термических вакансий. Медленный отжиг позволил пренебречь захватом позитронов термическими вакансиями. Используемый для исследований реакторный графит имел гексагональную структуру с пространственной группой $P6_3/mmc$; содержание примесей в нем не превышало 10^{-4} ат.%.

Карбиды были синтезированы из порошков перечисленных металлов, включая Hf, и углерода методом твердофазного спекания в вакууме при температуре 2500 К, а затем медленно охлаждены со средней скоростью

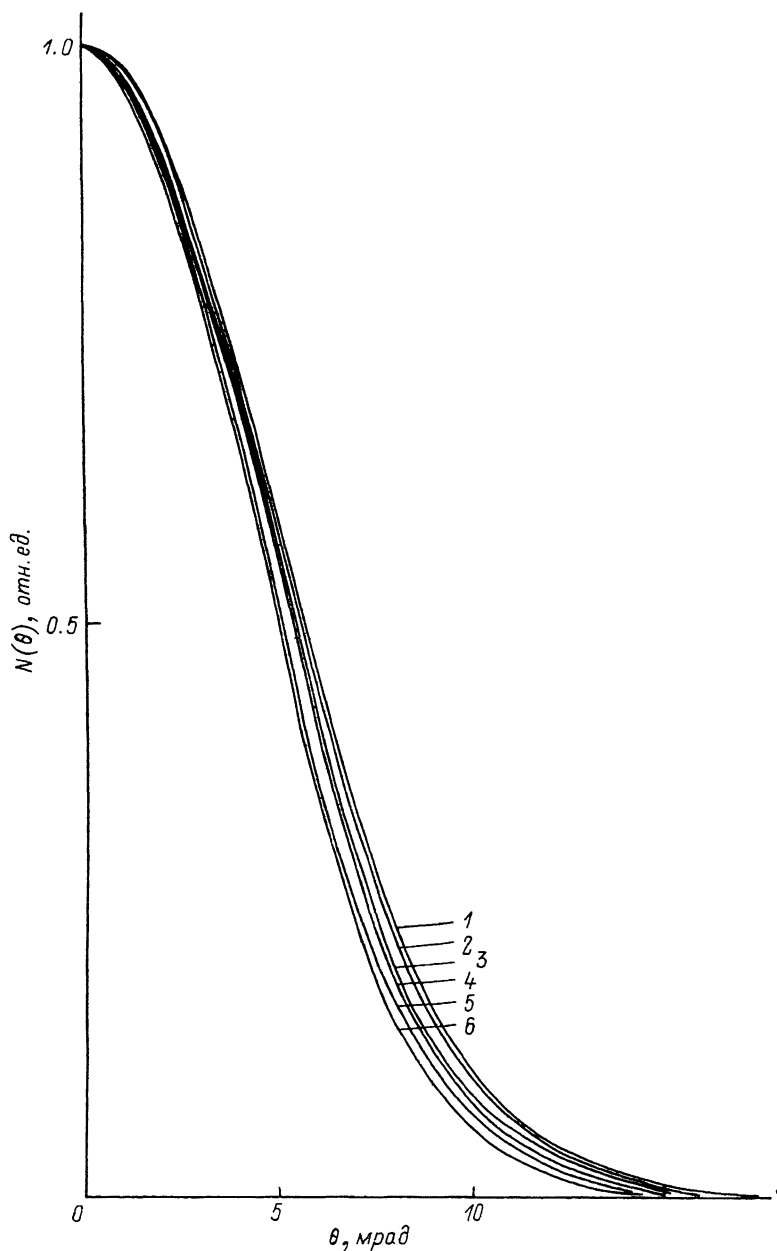


Рис. 1. Экспериментальные спектры угловой корреляции аннигиляционного излучения для карбидов переходных металлов: $\text{VC}_{0.85}$ (1), $\text{TaC}_{1.00}$ (2), $\text{NbC}_{0.93}$ (3), $\text{TiC}_{0.94}$ (4), $\text{HfC}_{0.90}$ (5), $\text{ZrC}_{0.88}$ (6).

10 К/мин до комнатной температуры. Рентгено- и нейтронографический анализы показали, что все полученные образцы являлись однофазными и гомогенными кубическими карбидами со структурой типа B1. По результатам химического анализа синтезированные карбиды имели составы:

$\text{TiC}_{0.94}^{\text{связ}}\text{C}_{0.08}^{\text{своб}}\text{O}_{0.007}$, $\text{VC}_{0.85}^{\text{связ}}\text{C}_{0.02}^{\text{своб}}\text{O}_{0.007}$, $\text{ZrC}_{0.88}^{\text{связ}}\text{C}_{0.08}^{\text{своб}}$, $\text{NbC}_{0.93}^{\text{связ}}\text{O}_{0.017}$, $\text{HfC}_{0.90}^{\text{связ}}\text{C}_{0.07}^{\text{своб}}\text{O}_{0.026}$, $\text{TaC}_{1.00}^{\text{связ}}$, $\text{C}^{\text{связ}}$, $\text{C}^{\text{своб}}$ — содержание связанного и свободного углерода.

В дальнейшем для краткости будем обозначать их как $\text{TiC}_{0.94}$, $\text{VC}_{0.85}$

Таблица 1

Параметры угловой корреляции аннигиляционного излучения переходных металлов и графита

Образец	Вершинный параметр S , отн. ед.	Хвостовой параметр W , отн. ед.	Высота параболы h_p , отн. ед.	Угол отсечения θ_p , град	Высота гауссианы h_g , отн. ед.	Полуширина гауссианы θ_g , град
Ti	0.43	0.16	78	6.2	114	4.73
Zr	0.44	0.14	49	6.6	151	4.15
V	0.39	0.19	18	3.6	159	4.79
Nb	0.40	0.18	40	9.3	136	4.38
Ta	0.39	0.19	42	8.6	130	4.64
Графит	—	—	96	7.3	96	4.40
Ошибка	± 0.005	± 0.005	± 5	± 0.08	± 8	± 0.05

ZrC_{0.88}, NbC_{0.93}, HfC_{0.90}, TaC_{1.00}. Содержание других примесей (кроме O и C^{своб}) в полученных образцах не превышало 10⁻³ ат. %.

Исследования угловой корреляции аннигиляционного излучения выполнены на установке УА-200 с длиннощелевой геометрией. Источником позитронов служил изотоп ²²Na активностью 4.0·10⁸ Бк. Спектры УКАИ получены в интервале углов θ от -8.0 до 25.0 мрад через 0.25 мрад (θ — угол отклонения аннигиляционных гамма-квантов от антиколлинеарности). Статистическая ошибка в максимуме кривой УКАИ не превышала 1 %. Фон случайных совпадений составлял 0.4—0.8 %. Измерения проводили при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены экспериментальные спектры УКАИ исследованных карбидов. Для наглядности спектры приведены к одинаковой высоте при $\theta=0$. Экспериментальные спектры исследованных переходных металлов подобны спектрам карбидов. Для первоначального количественного сравнения полученных спектров с опубликованными данными других авторов были рассчитаны (из экспериментальных кривых) так называемые вершинный

$$S = \sum_{\theta=0}^{2.5 \text{ мрад}} N(\theta_i) / \sum_{\theta=0}^{20 \text{ мрад}} N(\theta_i)$$

и хвостовой

$$W = \sum_{\theta=6 \text{ мрад}}^{11 \text{ мрад}} N(\theta_i) / \sum_{\theta=0}^{20 \text{ мрад}} N(\theta_i)$$

параметры (табл. 1, 2). Анализ обнаружил согласие полученных и ранее опубликованных экспериментальных данных, например, для отожженного

Таблица 2

Характеристики спектров угловой корреляции аннигиляционного излучения и кинетических спектров валентных электронов для карбидов переходных металлов

Состав	Вершинный параметр S , отн. ед.	Хвостовой параметр W , отн. ед.	Отношение площадей S_p/S_g , отн. ед.	Энергия Ферми E_F , эВ	Ширина ковалентной полосы ΔE_g , эВ
TiC _{0.94}	0.42	0.16	0.35	11	19
ZrC _{0.88}	0.45	0.14	0.36	10	16
HfC _{0.90}	0.44	0.15	0.51	10	19
VC _{0.85}	0.40	0.18	0.25	11	21
NbC _{0.93}	—	—	0.23	13	18
TaC _{1.00}	0.41	0.18	0.16	12	19
Ошибка	± 0.005	± 0.005	± 0.01	± 0.6	± 0.5

Ta [2] и для необлученных V и Nb [3]. Опубликованных данных по карбидам переходных металлов (за исключением TaC) не имеется.

Все полученные спектры качественно близки друг к другу, что свидетельствует о подобии электронной структуры как переходных металлов, так и их карбидов. Однако количественные различия спектров находятся за пределами экспериментальных ошибок, что в принципе позволяет изучить изменения особенностей электронного строения в зависимости от сорта атома переходного металла.

В нестехиометрических карбидах термализованный позитрон может находиться в свободном (блховском) или в связанном состояниях, при этом следует различать связанное состояние позитрона, захваченного структурной неметаллической вакансией, от связанного состояния позитрона, захваченного металлической вакансией. Таким образом, в нестехиометрических карбидах (в отличие от металлов) позитрон может аннигилировать из трех состояний.

Как известно из исследований металлов [4, 5], при некоторой концентрации дефектов (термических или радиационных вакансий) параметры электрон-позитронной аннигиляции выходят на насыщение, т. е. перестают изменяться при дальнейшем увеличении концентрации вакансий. Для металлов эта концентрация варьируется в широких пределах, но не превышает 10^{-3} вакансий на атом. При выходе на насыщение концентрация вакансий в металлах оказывается достаточной для захвата всех позитронов, но слишком мала для взаимного влияния вакансий друг на друга, т. е. для изменения их электронных характеристик в зависимости от концентрации. В случае нестехиометрических карбидов ситуация несколько иная. Концентрация структурных вакансий может достигать 0.25 вакансий на атом. При такой большой концентрации неизбежно взаимодействие вакансий и, следовательно, изменение их электронных характеристик с концентрацией.

Предшествующие исследования [6, 7] обнаружили зависимость параметров аннигиляции от концентрации вакансий в нестехиометрическом карбиде тантала, т. е. насыщения параметров при значительной концентрации вакансий не происходит. Однако из отсутствия насыщения не следует вывод о незахвате позитронов структурными вакансиями, поскольку отсутствие насыщения может быть связано с изменением свойств дефекта — структурной вакансии, захватывающей позитрон. Таким образом, данные по угловой корреляции аннигиляционного излучения не могут дать однозначного ответа на вопрос о захвате позитрона неметаллическими структурными вакансиями. Необходимо привлечь дополнительные сведения (идеальным средством могло бы стать измерение времени жизни позитронов в нестехиометрических соединениях).

Значительное число работ по расчету распределения электронной плотности в структурной вакансии карбидов переходных металлов свидетельствует о ее малом заряде [8]; с учетом этого структурную неметаллическую вакансию по сравнению с термической вакансией в металлах в первом приближении можно считать нейтральной. Это позволяет пренебречь захватом позитронов структурными вакансиями, несмотря на их высокую концентрацию.

Металлическая вакансия, имеющая заметный отрицательный заряд, также не может дать большой вклад в аннигиляцию позитронов, поскольку концентрация этих вакансий с помощью отжига и медленного охлаждения до комнатной температуры сведена до минимума.

Таким образом, при исследовании карбидов можно учитывать лишь аннигиляцию позитронов из свободного состояния, которая может происходить с электронами проводимости и электронами ковалентных связей M—C. С учетом этого в работе [8] была предложена модель описания спектров угловой корреляции нестехиометрических карбидов

$$I(\theta) = h_p [1 - (\theta/\theta_p)^2] f(|\theta| - \theta_p) + h_g \exp(-\theta^2/2\theta_g^2), \quad (1)$$

где f — функция Хевисайда; h_p , θ_p — высота и угол отсечения параболы; h_g , θ_g — высота и полуширина гауссианы. Согласно модели [6], первое слагаемое выражения (1) для всех исследуемых веществ описывает аннигиляцию свободных позитронов с электронами проводимости, второе слагаемое — с электронами, участвующими в ковалентных связях М—С (в случае карбидов) или с валентными электронами, имеющими d -характер (в случае металлов). Для спектра графита параметры второго слагаемого являются подгоночными.

Все полученные экспериментальные зависимости угловой корреляции $N_{\text{экс}}(\theta)$ были аппроксимированы функцией $N(\theta)$, выведенной в [7] с учетом углового разрешения спектрометра. Полуширина функции разрешения спектрометра составляла 1.57 мрад. Минимизация суммы квадратов стандартизованных невязок

$$\chi^2 = \sum_i \{ [N(\theta_i) - N_{\text{экс}}(\theta_i)]^2 / N_{\text{экс}}(\theta_i) \} \quad (2)$$

проводилась в три этапа (θ_i — угол, соответствующий i -й точке экспериментального спектра), как предложено в [6, 7]. Отношения χ^2/ν (ν — число степеней свободы) для кривых УКАИ карбидов и графита оказались близки к единице, что указывает на случайное расхождение между экспериментом и расчетом и, следовательно, на хорошее количественное описание эксперимента функцией (1). Отношения χ^2/ν для кривых УКАИ металлов расположились в интервале значений от 3 до 5; это свидетельствует о том, что для изученных металлов предложенная в [6] модель и соответствующая ей функция (1) применимы лишь качественно. Поскольку функция (1) нелинейна, то ошибки определения параметров h_g , θ_g , h_p и θ_p находили из нелинеаризованной матрицы ковариаций.

На рис. 2 для сравнения показаны спектры угловой корреляции карбида ниобия $\text{NbC}_{0.93}$ (1), полученного из ниобия Nb (2) и графита (3). Качественное соотношение спектров УКАИ для других исследованных металлов и их карбидов такое же (табл. 1, 2). Кривые УКАИ карбидов расположены между кривыми соответствующих металлов и графита. Этот факт свидетельствует о том, что электронную структуру карбидов формируют не только атомы металла, но и атомы углерода, причем как те, так и другие в образовании спектра карбида играют существенную роль.

Определенные из спектров УКАИ параметры h_g , θ_g , h_p и θ_p были использованы для расчета отношения S_p/S_g ($S_p = 2h_p\theta_p/3$ — площадь под усеченной параболой; $S_g = h_g\theta_g\sqrt{\pi/2}$ — площадь под гауссианой; сумма $(S_p + S_g)$ для положительных углов θ нормировалась на 1000), энергии Ферми E_F и ширины энергетической полосы ковалентных электронов ΔE_p . Величина S_p/S_g характеризует отношение вероятности аннигиляции позитронов со свободными электронами (электронами проводимости) к ве-

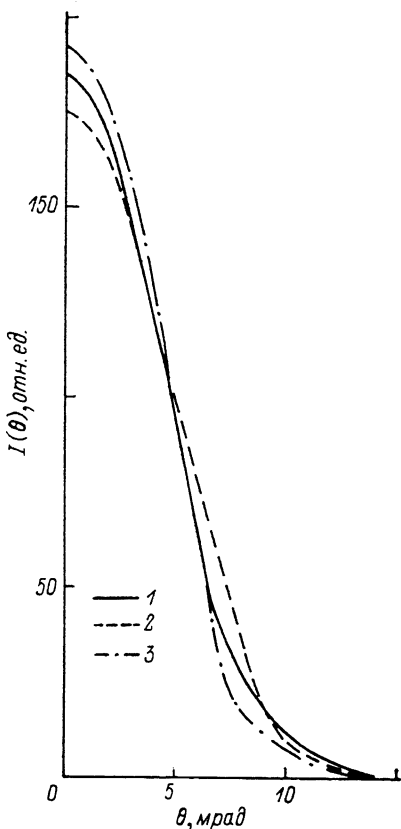


Рис. 2. Спектры угловой корреляции аннигиляционного излучения карбида ниобия $\text{NbC}_{0.93}$ (1), ниобия Nb (2) и графита С (3), полученные с учетом функции разрешения спектрометра.

роятности аннигиляции с остальными электронами. Энергия Ферми рассчитывалась по формуле $E_F = 0.255\theta_p^2$ (эВ), а ширина энергетической полосы ковалентных электронов по формуле $\Delta E_g = 0.92\theta_g^2$ (эВ) в соответствии с [7].

Сравнение величин S_p/S_g и E_F , найденных для изученных соединений, свидетельствует о существенном отличии прежде всего карбидов переходных металлов IV группы $M^{IV}C_y$ от карбидов переходных металлов V группы M^VC_y (табл. 2). Как видно из табл. 2, в карбидах M^VC_y энергия Ферми в среднем на 1—2 эВ больше, чем в карбидах $M^{IV}C_y$, что качественно согласуется с результатами квантовых расчетов в приближении когерентного потенциала Корринги—Кона—Ростокера [9, 10] и количественно совпадает с данными рентгеновской эмиссионной спектроскопии по карбидам циркония и ниобия [11]. Увеличение энергии Ферми при переходе от карбида металла IV группы к карбиду металла V группы происходит, как это видно из расчетов [9, 10], вследствие заполнения металл—металл полосы дополнительным d -электроном. Вместе с тем для карбидов M^VC_y величина S_p/S_g в 1.5—2 раза меньше, чем для карбидов $M^{IV}C_y$, хотя, казалось бы, за счет дополнительного электрона в металл—металл полосе должна быть больше. Это противоречие можно объяснить тем, что дополнительный d -электрон металла хотя и участвует в формировании металлической связи в карбиде, не имеет сильно локализованный характер и его волновая функция не описывается блоховской функцией свободного электрона; в результате он не дает вклада в первое слагаемое выражения (1) и, следовательно, не приводит к увеличению S_p/S_g .

Из табл. 2 видно, что, несмотря на изоэлектронность карбидов металлов одной и той же группы, в кинетических спектрах валентных электронов наблюдаются существенные отличия. Так, в ряду $TiC_y—ZrC_y—HfC_y$ величина S_p/S_d увеличивается, а в ряду $VC_y—NbC_y—TaC_y$ уменьшается. Другие характеристики спектра кинетической энергии электронов при переходе от карбида $3d$ -металла к карбиду $5d$ -металла той же группы изменяются немонотонно. По-видимому, такие изменения могут быть объяснены только после детального исследования аннигиляции позитронов в нестехиометрических карбидах в зависимости от содержания в них углерода.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
- [2] Maier K., Metz H., Herlach D., Schaefer H. E., Seeger A. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. N 8. P. 484—487.
- [3] Мирон Н. Ф., Маев С. Н. // ФММ. 1988. Т. 66. № 6. С. 1159—1162.
- [4] Михаленко В. С. // Металлофизика. 1983. Т. 5. № 6. С. 44—60.
- [5] Schaefer H. E. // Phys. St. Sol. (a). 1987. V. 102. P. 47—65.
- [6] Ремпель А. А., Дружков А. П., Липатников В. Н., Гусев А. И., Клоцман С. М., Швейкин Г. П. // ДАН СССР. 1988. Т. 300. № 1. С. 92—95.
- [7] Ремпель А. А., Дружков А. П., Гусев А. И. // ФММ. 1989. Т. 68. № 2. С. 271—279.
- [8] Губанов В. А., Ивановский А. Л., Рыжков М. В. Квантовая химия в материаловедении. М.: Наука, 1987. 336 с.
- [9] Marksteiner P., Weinberger P., Neckel A., Zeller R., Dederichs P. H. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 2. P. 812—822.
- [10] Marksteiner P., Weinberger P., Neckel A., Zeller R., Dederichs P. H. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 10. P. 6709—6717.
- [11] Трефилов В. И., Жураковский Е. А., Немощкаленко В. В., Зауличный Я. В., Шпак А. П., Мамко Б. П., Лисенко А. А. // Металлофизика. 1988. Т. 10. № 4. С. 18—25.