

Влияние сорта металлоида на формирование электронной структуры неупорядоченных сплавов переходный металл–металлоид

© Д.А. Королев, В.Я. Баянкин, Е.П. Елсуков

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия

E-mail: uufiti@fti.udmurtia.su

(Поступила в Редакцию 24 апреля 2000 г.
В окончательной редакции 29 мая 2000 г.)

Приведены результаты рентгеновских эмиссионных исследований особенностей электронной структуры неупорядоченных сплавов Fe–Si и Fe–P. На основании анализа параметров спектров и известных литературных данных предложена качественная модель формирования электронной структуры неупорядоченных сплавов Fe–P, которая позволила объяснить концентрационное поведение среднего магнитного момента на атом железа в исследованных неупорядоченных системах.

Исследования выполнены в лаборатории электронной структуры поверхности Физико-технического института УрО РАН по программе фундаментальных исследований по теме 1.14.1.3 (№ Гос. рег. 01.9.40003591).

Неупорядоченные сплавы, полученные различными способами, представляют новое состояние вещества, отличное от кристаллических упорядоченных материалов. При этом многие неупорядоченные системы не имеют простых кристаллических аналогов, а их состав можно изменять непрерывно в рамках однофазного состояния. Это позволяет получать гомогенные сплавы и исследовать особенности электронной структуры, не опасаясь сложностей, связанных со структурно-фазовыми превращениями.

Одним из наиболее важных классов неупорядоченных материалов являются сплавы типа переходный металл–металлоид. Существующая проблема заключается в выяснении влияния сорта металлоида на особенности формирования валентной полосы неупорядоченных сплавов. Цель настоящей работы — исследование особенностей формирования электронной структуры неупорядоченных сплавов Fe–Si и Fe–P.

1. Эксперимент

Объектами исследования влияния сорта металлоида на особенности формирования электронной структуры неупорядоченных сплавов типа переходный металл–металлоид были выбраны микрокристаллические порошки сплавов $Fe_{1-x}Si_x$ ($x = 6–50$ at.%) и бинарный аморфный сплав эвтектического состава $Fe_{80}P_{20}$.

Сплавы Fe–Si были выполнены в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона из высококачественных компонентов (99.99% Fe, 99.99% Si). Гомогенизацию слитков проводили в вакууме 10^{-4} Па при $T = 1423$ К в течение 6 часов. Для получения неупорядоченных порошков слитки измельчались в шаровой планетарной мельнице "Пulверизетте-5". Измельчение проводилось в атмосфере аргона. Средний размер частиц порошка составлял $2 \mu m$.

Бинарный аморфный сплав $Fe_{80}P_{20}$ был получен методом закалки из расплава. Толщина аморфной ленты

составляла $12–14 \mu m$, что соответствует скорости охлаждения расплава порядка 10^6 K/s.

Для аттестации структуры и структурной однофазности использовалась рентгеновская дифракция. Было показано, что сплав $Fe_{80}P_{20}$ является рентгеноаморфным, а полученные микрокристаллические порошки сплавов Fe–Si имеют разупорядоченную структуру типа ОЦК при концентрациях до 33 at.% Si; при больших концентрациях кремния была обнаружена разупорядоченная структура гексагонального типа.

В качестве экспериментального метода исследования электронной структуры использовалась рентгеновская эмиссионная спектроскопия, позволяющая выделить вклад парциальных плотностей состояний каждого компонента в валентную полосу сплава.

Рентгеновские флуоресцентные спектры $Si(P)K_{\beta_1}$ и $FeL_{\alpha_{1,2}}$ для сплавов $Fe_{1-x}Si_x$, $Fe_{80}P_{20}$ и интерметаллида Fe_3P , а также чистых кремния, железа, красного фосфора были получены на рентгеновском флуоресцентном спектрометре "САРФ-1".

Погрешность в определении энергетического положения точек соответствующих спектров составляла: ± 0.2 eV ($Si(P)K_{\beta_1}$) и ± 0.1 eV ($FeL_{\alpha_{1,2}}$). Разброс значений интенсивностей не превышал 6%. Полученные спектры обрабатывались стандартным образом (исправление на искажения, вносимые аппаратурой и шириной внутреннего уровня; исключение фона; нормировка; сглаживание).

Анализ спектров $Si(P)K_{\beta_1}$ и $FeL_{\alpha_{1,2}}$, соответствующих переходам $Si(P)$ ($3p-1s$), Fe ($3d4s-2p$), позволяет судить о распределении электронной плотности $3p$ - и $3d$ -электронов $Si(P)$ и Fe соответственно в валентной полосе сплавов.

2. Результаты и обсуждение

Основными особенностями всех полученных рентгеновских эмиссионных полос в неупорядоченных сплавах $Fe_{80}P_{20}$ и $Fe_{1-x}Si_x$ (рис. 1 и 2) являлись: 1) смещение

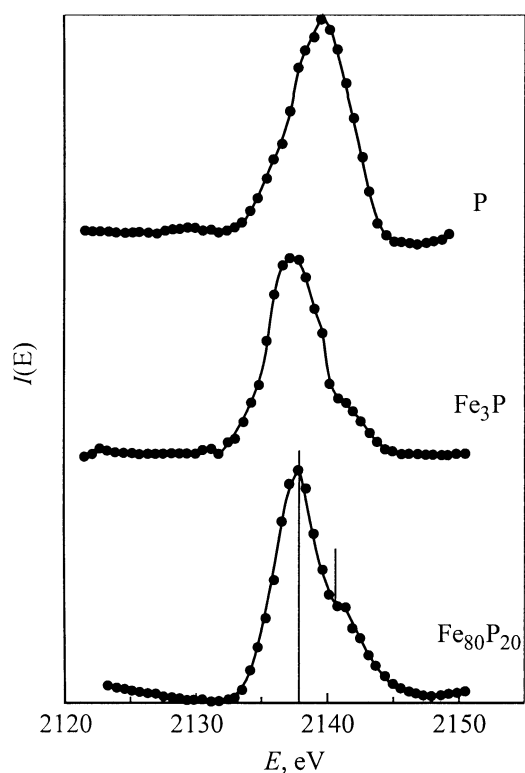


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные PK_{β_1} -полосы: аморфного сплава $Fe_{80}P_{20}$, интерметаллида Fe_3P и красного фосфора.

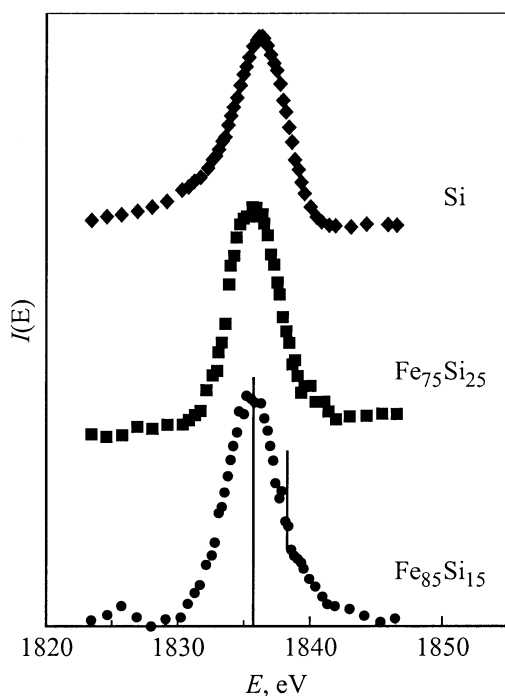


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные SiK_{β_1} -полосы: неупорядоченных сплавов $Fe_{85}Si_{15}$, $Fe_{75}Si_{25}$ и чистого кремния.

максимумов интенсивности $P(Si)K_{\beta_1}$ - и $FeL_{\alpha_{1,2}}$ -полос в сторону меньших энергий по сравнению со спектрами чистых элементов; 2) наличие плеча на высокоэнергетическом склоне $P(Si)K_{\beta_1}$ -полосы, связанного с взаимодействием $3p$ -электронов $P(Si)$ и $3d$ -электронов Fe . Данная особенность присутствует также в интерметаллиде Fe_3P (рис. 1).

Проведенные ранее исследования силицидов переходных металлов (ПМ), находящихся в упорядоченном состоянии, показали, что химическая связь ПМ-Si носит ковалентно-металлический характер, причем происходит усиление ковалентной составляющей в ряду $PM_3Si-PM_5Si_3-PMSi-PMSi_2$ [1].

Достаточно подробно было изучено влияние сорта металлоида на структуру рентгеновских эмиссионных VK_{β_5} -полос в упорядоченных соединениях $V-sp$ -элемент [2]. Было показано, что VK_{β_5} -спектр в данных соединениях является трехполосным. При этом выделялись подполосы, генетически связанные с $3d$ -состояниями V и np -состояниями sp -элемента [3]. Характер расположения данных подполос относительно друг друга зависит от сорта атомов sp -элемента и его положения в периодической системе элементов. Например, при увеличении атомного номера по периоду (от Al к Si , от Ga к Ge , от Sn к Sb) наблюдается увеличение энергетического расстояния между рассматриваемыми подполосами.

Обнаруженные закономерности изменений параметров спектров характерны и для соединений V и Ti с C , N , O [4,5], а также сплавов на основе Cr [6] и Mn [7].

Сравнивая основные термодинамические характеристики [8] различных соединений переходных металлов с sp -элементами (см. таблицу), можно увидеть отчетливую закономерность, заключающуюся в увеличении $|\Delta G|$ и $|\Delta H|$ при увеличении атомного номера sp -элемента по периоду, что свидетельствует об усилении химического взаимодействия компонентов сплава. В то же время происходит увеличение энергетического расстояния между подполосами спектров, генетически связанными с d -состояниями переходного металла и p -состояниями металлоида [2–7], т.е. возможно связать энергетическое расстояние между подполосами спектра с увеличением стабильности данных соединений.

Основные термодинамические константы некоторых соединений переходных металлов с sp -элементами [8]

Соединение	ΔH_{298}^0 , cal/mol	ΔG_{298}^0 , cal/mol	Соединение	ΔH_{298}^0 , cal/mol	ΔG_{298}^0 , cal/mol
$VC_{0.88}$	-24.1		Fe_3Si	-22.4	
VN	-51.9	-45.7	Fe_3P	-40	
VO	-100	-93.5	FeS_2	-42.4	-36.2
MnC	-17.0		$MnSi$	-17.0	
MnN	-46.1		MnP	-23.0	
MnO_2	-124.4	-111.3	MnS	-49.0	-46.9
Ni_3C	9.0	7.6	Ni_3Si	-35.5	
Ni_3N	0.2		Ni_3P	-53.0	
NiO	-57.3	-50.6	Ni_3S_2	-47.5	

По сравнению с интерметаллидами разупорядочение сплавов Fe–Si и Fe–P приводит к формированию собственной p -зоны sp -элемента, так как в данном случае наиболее вероятно нахождение двух атомов металлоида на расстоянии ближайших соседей, что приводит к перераспределению интенсивностей в низкоэнергетической области рентгеновских эмиссионных SiK_{β_1} -полос [9]. В частности, при переходе порядок–беспорядок уменьшается интенсивность $3d$ -подобной полосы в рентгеновских эмиссионных SiK_{β_1} -спектрах [10].

В целом ряде публикаций [11–14] отмечается, что две подполосы в валентном спектре металлоидов в аморфных сплавах типа $PM_{80}X_{20}$ (PM — переходный металл, X — металлоид) обязаны своим происхождением гибридизации Xnp - и $PM3d$ -состояний, причем вклад Xnp -состояний преобладает у дна зоны, а $PM3d$ -состояния доминируют в высокоэнергетической области.

Сравнение K_{β_1} -полос Si и P в соответствующих сплавах $Fe_{85}Si_{15}$ и $Fe_{80}P_{20}$ (рис. 1 и 2) показывает, что за счет большего числа p -электронов, задействованных в химическом взаимодействии, эффект гибридизации в аморфном сплаве $Fe_{80}P_{20}$ проявляется более ярко, чем в сплаве $Fe_{85}Si_{15}$. Наблюдается увеличение энергетического расстояния между основным максимумом спектра и $3d$ -подобной полосой в PK_{β_1} -спектре аморфного сплава $Fe_{80}P_{20}$ (2.8 eV) по сравнению с подобной характеристикой SiK_{β_1} -полосы неупорядоченных сплавов Fe–Si (2.6 eV).

Используя известные литературные данные [15,16], а также результаты настоящей работы, можно увидеть, что увеличение энергетического разделения подполос в рентгеновских эмиссионных K_{β_1} -спектрах металлоидов происходит в ряду: Fe–Al (2.5 eV) [15] → Fe–Si (2.6 eV) → Fe–P (2.8 eV) → Fe–S (3.3 eV) [16], т.е. в рамках предложенного подхода в данном ряду наблюдается усиление химического взаимодействия компонентов сплава.

Согласно качественной модели формирования электронной структуры неупорядоченных сплавов $Fe_{1-x}Si_x$ и $Fe_{1-x}Sn_x$ [17], формирование ковалентных связей с некоторым смещением электронной плотности от атома sp -элемента (Si, Sn) к атому Fe при активном участии $3d$ -электронов Fe происходит при концентрациях $x > 10$ –12 at.% Si и $x > 25$ –30 at.% Sn соответственно. Очевидно, что за счет дополнительного p -электрона, имеющегося у изолированного атома фосфора, формирование подобных связей должно происходить при концентрациях P, меньших, чем Si и Sn. Справедливость этого утверждения доказывается поведением среднего магнитного момента на атом Fe, величина которого для неупорядоченных сплавов Fe–P начинает уменьшаться при концентрациях фосфора ~ 6 at.% [18].

Необходимо отметить, что при одной и той же концентрации металлоида (например, ~ 20 at.%) в неупорядоченных сплавах Fe–Si и Fe–P средний магнитный момент на атом Fe (\bar{m}_{Fe}) уменьшается при переходе

от Fe–Si ($1.8 \mu_B$) к Fe–P ($1.65 \mu_B$), т.е. при изменении характера гибридизации $3d$ -электронов Fe и $3p$ -электронов металлоида (Si, P) происходит перераспределение электронной плотности, приводящее к уменьшению среднего магнитного момента на атом Fe [18,19].

Таким образом, в настоящей работе на основании корреляций увеличения энергетического разделения подполос рентгеновских эмиссионных спектров с уменьшением значений основных термодинамических характеристик (ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0), что свидетельствует о переходе к более стабильному химическому соединению, предположено, что в неупорядоченных сплавах Fe–P наблюдается усиление химического взаимодействия компонентов сплава по сравнению с Fe–Si.

Список литературы

- [1] Е.И. Гладышевский, Ю.К. Гореленко, И.Д. Щерба, В.И. Яровец. *Металлофизика* **31**, 1, 63 (1995).
- [2] Э.З. Курмаев, С.А. Немнонов, В.П. Белаш, Ю.В. Ефимов. *ФММ* **33**, 3, 578 (1972).
- [3] С.А. Немнонов, Э.З. Курмаев, В.И. Минин, В.Г. Зырянов, И.А. Брытов. *ФММ* **30**, 3, 569 (1970).
- [4] Э.З. Курмаев, С.А. Немнонов, А.З. Меньшиков, Г.П.Швейкин. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **31**, 6, 996 (1967).
- [5] С.А. Немнонов, Э.З. Курмаев. *ФММ* **27**, 5, 816 (1969).
- [6] E.Z. Kurmaev, V.P. Belash, S.A. Nemnonov, A.S. Shulakov. *Phys. State Sol. (b)* **61**, 365 (1974).
- [7] Л.Д. Финкельштейн, С.А. Немнонов. *ФММ* **32**, 3, 662 (1971).
- [8] М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. *Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ*. Химия, М. (1968). 472 с.
- [9] В.И. Анисимов, А.В. Постников, Э.З. Курмаев, Г. Вих. *ФММ* **62**, 4, 730 (1986).
- [10] Е.П. Елсуков, В.П. Чураков, Г.Н. Кобыгин, В.Я. Баянкин. *Металлы* **1**, 172 (1991).
- [11] Э.З. Курмаев, В.М. Черкашенко, Л.Д. Финкельштейн. *Рентгеновские спектры твердых тел*. Наука, М. (1989). 176 с.
- [12] В.Я. Баянкин, В.И. Ладыанов, В.А. Трапезников, В.П. Чураков. *ФММ* **82**, 1, 85 (1996).
- [13] K. Tanaka, M. Yoshino, K. Suzuki. *J. Phys. Soc. Japan* **51**, 12, 3882 (1982).
- [14] E. Belin, C. Bonnelle, S. Zuckerman, F. Machizaud. *J. Phys.* **F14**, 625 (1984).
- [15] В.Г. Зырянов, В.И. Минин, С.А. Немнонов, М.Ф. Сорокина. *ФММ* **31**, 2, 335 (1971).
- [16] С.А. Немнонов, С.С. Михайлова, Л.Д. Финкельштейн, В.И. Минин, Е.Б. Бланкова. *Деп. ВИНТИ № 2695* (1974).
- [17] Е.П. Елсуков, Д.А. Королев, О.М. Канунникова, Г.Н. Кобыгин, В.Я. Баянкин. *ФММ* **89**, 3, 39 (2000).
- [18] Е.П. Елсуков. *ФММ* **76**, 5, 5 (1993).
- [19] E.P. Yelsukov, E.V. Voronina, G.N. Konygin, V.A. Barinov, S.K. Godovikov, G.A. Dorofeev, A.V. Zagainov. *J. Magn. Magn. Mater.* **166**, 334 (1997).