

Е. А. ЖУРАКОВСКИЙ, В. П. ДЗЕГАНОВСКИЙ, Т. Н. БОНДАРЕНКО,
В. С. НЕШПОР, Н. Н. ВАСИЛЕНКО, В. С. УВАРОВ,
С. С. ОРДАНЬЯН, В. Н. НИКИТИН

МЯГКИЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА КАРБИДОВ ВАНАДИЯ В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 27 X 1969)

Весьма богатую информацию об электронном строении твердых тел дают рентгеновские спектры. В работах (^{1, 2}) кубический монокарбид VC и гексагональный V₂C изучались по K-спектрам эмиссии и абсорбции ванадия. Поскольку K-спектры металла не полно отражают структуру валентной *dsp*-зоны, представляя лишь косвенную информацию о поведении *d*-волновых функций ванадия и *sp*-функций углерода в карбидах, в настоящем сообщении дополнительно изучены эмиссионные L-спектры ванадия

Таблица 1

Характеристики рентгеновских спектров и значение коэффициента Холла

Вещество	ΔE K β_3 , эв	ΔE L $\alpha_{1,2}$, эв	ΔE СК α , эв	Ширина, эв*		Коэффициент Холла R·10 ⁴ , см ³ /кулон
	относительно металла		относительно графита	L $\alpha_{1,2}$	СК α	
Ванадий	0	0		3,2		
VC _{0,39}	-2,6	0		4,4		
VC _{0,50}	-2,6	0	+1,3	5,2	2,8	-5,3
VC _{0,76}	-2,7	-0,8		5,7	3,5	-2,1
VC _{0,85}	-2,6	-0,8		5,8	3,0	-1,42
VC _{0,88}	-2,6	-1,0	+1,8	5,9	3,1	-0,88
	±0,2		±0,3	±0,1	±0,2	

* L $\alpha_{1,2}$ -спектры ванадия получены с разрешением 0,2-0,4 эв.

и K-спектры углерода в серии гомогенных карбидов ванадия VC_{0,39}; VC_{0,50}; VC_{0,76}; VC_{0,85} и VC_{0,88}. Одновременно на тех же образцах были измерены коэффициенты Холла. Методы изготовления карбидов, исследования спектров и измерения свойств описаны в (⁴⁻⁶).

На рис. 1 и 2 представлены соответственно L $\alpha_{1,2}$ -спектры ванадия в чистом ванадии и указанных областях гомогенности и K-полосы углерода. Рис. 1 представляет результаты совмещения K-краев и L α -спектров с эмиссионными K β_3 -полосами (³) ванадия в карбидах. Совмещение проведено через энергию K α_1 -линии. Результаты измерений спектров и коэффициента Холла приведены в табл. 1.

Известно, что K β_3 -полоса в соединениях отражает в основном *p*-состояния металла и металлоида и, в меньшей степени, за счет смешения

p -состояний с d -состояниями высокой плотности (^{12, 13}), также d -состояния (²). L -полоса отражает преимущественно d -состояния и отчасти s -состояния металла, а $K\beta''$ -спутник главным образом $2s$ -состояния металлоида (⁷). $K\alpha$ -полоса углерода отображает в основном его $2p\sigma$ -состояния (^{9, 10}). При этом основная полоса соответствует, по (¹⁰), локализованным у атома углерода $2p\sigma$ -состояниям, а коротковолновый наплыв у подножья $SK\alpha$ -полосы — коллективизированным $2p\pi$ -состояниям. Соответственно коротковолновый наплыв $K\beta_5$ -полосы также можно интерпретировать (^{7, 13}) как коллективизированные $d_{\pi p\pi}$ -состояния.

Рассмотрение полученных данных показывает, что основная $La_{1,2}$ -полоса в карбидах сдвинута по отношению к спектру чистого ванадия на 1 эв в сторону длинных волн, и ее смещение растет с ростом концентрации углерода. С уменьшением содержания углерода в карбиде на коротковолновом склоне $K\beta_5$ -полосы выделяется и растет наплыв (³). С увеличением его интенсивности происходит уменьшение интенсивности основной $K\beta_5$ -полосы и ее спутника $K\beta''$. С $K\alpha$ -полосы в V_2C и VC смещены относительно соответствующей полосы в спектре графита на +1,3 эв и +1,8 эв соответственно (при ошибке определения $\pm 0,3$ эв). Коротковолновый наплыв, который, так же как и в $K\beta_5$ -полосе ванадия, имеется в $SK\alpha$ -полосе углерода, в карбидах испытывает близкую с наплывом в $K\beta_5$ концентрационную зависимость от углерода, значительно убывая от V_2C к VC и далее по мере увеличения содержания углерода в пределах области гомогенности монокарбида. В этой области (VC_x) смещений $SK\alpha$ -полосы не отмечалось.

Сопоставление указанных параметров с данными гальваномагнитных измерений и результатами расчета энергетического спектра для изоструктурных с VC монокарбидов титана (^{7, 8, 11}) позволяет сделать следующие заключения:

1. Характер эмиссионных полос ванадия и углерода, их взаимное расположение и изменение с концентрацией углерода позволяет, по-видимому, предположить трехполосную структуру энергетического спектра в карбидах ванадия. Первая из этих полос, занимающая центральное положение в спектре, вмещает энергетические состояния электронов, локализованных на ковалентных связях $Me - C$, и соответствует области сильного перекрытия $3d_{\gamma}$ -орбиталей ванадия с $2p\sigma$ -орбиталями углерода. В спектрах ей соответствуют основная часть эмиссионной $K\beta_5$ - и длинноволновая часть $La_{1,2}$ -полосы ванадия и $SK\alpha$ -полосы углерода. Наличие перекрытия p - и d_{γ} -орбиталей следует из рассмотрения взаимного положения K - и L -спектров. На это же указывают и данные расчетов (^{7, 8}) изоструктурных

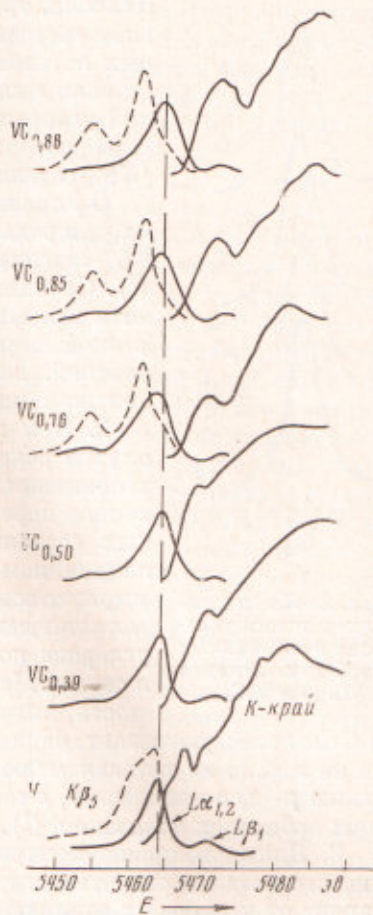


Рис. 1. Сопоставление в единой энергетической шкале $K\beta_5$ - и $La_{1,2}$ -эмиссионных полос и K -краев поглощения ванадия в серии гомогенных карбидов VC_{1-x} и чистом ванадии

карбидов титана. Вторая полоса представляет собой полосу проводимости и включает в себя энергетические состояния антисвязывающего характера, соответствующие s - и d -состояниям ванадия и p -состояниям углерода.

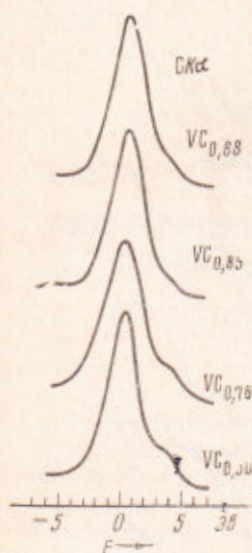


Рис. 2. $K\alpha$ -эмиссионная полоса углерода в гомогенных карбидах ванадия VC_{1-x} и V_2C_{1-x}

Наконец, третья, низкоэнергетическая полоса представляет состояния электронов, локализованные возле ионных остовов атомов углерода и имеющие преимущественно s -характер с небольшой (¹) примесью p -состояний углерода, а также p - и d -состояний ванадия, благодаря которым она может проявляться в K -спектре ($K\beta''$ -спутник).

О локализации плотности s -электронов в сфере атома углерода свидетельствует возрастание интенсивности $K\beta''$ -спутника с увеличением концентрации углерода (²). Сравнительно большая интенсивность этого спутника указывает на присутствие в связи значительной ионной компоненты, либо сильную поляризацию ковалентной. Таким образом, связь в VC_{1-x} металло-ковалентно-ионная.

2. При переходе от высшего карбида к низшему и внутри областей гомогенности обоих карбидов по мере заполнения углеродных вакансий имеет место существенное перераспределение вкладов различных электронных состояний в полосу, связанное, по-видимому, с изменением характера химической связи — от преимущественно металлической в V_2C_{1-x} к ковалентно-металлической в VC_{1-x} . При увеличении концентрации углерода постепенно возрастает участие $3d$ -электронов в связях $Me - C$. Одинаковая концентрационная зависимость интенсивности коротковолновых наплывов $K\beta_5$ -

и $SK\alpha$ -полос указывает, видимо, на то, что полоса проводимости образуется не только из антисвязывающих d -состояний V (¹³), но включает в себя также p - и, по-видимому, s -состояния C , неучастие которых в связывающих орбиталях показано в (⁷).

3. Длинноволновое смещение $L\alpha$ -полосы ванадия в VC_{1-x} относительно чистого металла свидетельствует, по-видимому, о незначительном переносе заряда от углерода к ванадию. Это подтверждают сдвиги $K\alpha_1$ -линии (положительный) и $K\beta_5$ -полосы (отрицательный), указывающие на дополнительную локализацию части d -электронов в карбиде у атома ванадия вследствие гибридной локализации с p -состояниями углерода. Степень локализации этой части d -электронов уменьшается при уменьшении содержания углерода в монокарбиде, и она полностью исчезает в низшем карбиде V_2C_3 .

4. Коротковолновое смещение максимума $SK\alpha$ -полосы в монокарбидах (слабо зависящее от содержания углерода) относительно графита близко по величине к положению этой полосы в алмазе. Это указывает на близость энергетического состояния атома углерода в VC_{1-x} к его состоянию в алмазе, которое характеризуется устойчивой sp^3 -электронной конфигурацией. В низшем карбиде это смещение существенно меньше, что, наряду с ростом интенсивности коротковолнового наплыва $SK\alpha$ -полосы, свидетельствует об изменении в нем характера связи, согласно п. 2.

5. Увеличение плотности состояний в полосе проводимости (вытекающее из роста интенсивности коротковолнового наплыва $K\beta_5$ - и $SK\alpha$ -полос и уменьшения длинноволнового смещения главного максимума $L\alpha$ -полосы) с убыванием концентрации углерода в карбидах указывает на увеличение в этом направлении концентрации коллективизированных электронов n_e . В случае справедливости униполярного механизма проводимости в приближении изотропной поверхности Ферми при квадратичной форме закона дисперсии это должно приводить к абсолютному уменьшению отрицательного значения коэффициента Холла R в соответствии с известным соотно-

шением $R = 1/n_{ce}$, что, однако, не соответствует опытным данным (см. табл. 1), указывающим на прямо противоположную зависимость R от концентрации углерода. В общем случае будет соблюдаться, по-видимому, зависимость $R = r/n_{ce}$ (6), где коэффициент r зависит от формы поверхности Ферми и меняется от 0,5 для кубической формы до 1 для сферической формы. При возрастающих R (эксперимент) и n_e (следствие из учета поведения коротковолновых частей $K\beta_5$ - и $SK\alpha$ -полос) коэффициент r также должен возрастать. Это указывает на возможность упрощения поверхности Ферми с уменьшением содержания углерода в карбидах.

6. Как явствует из совмещения K - и L -спектров на рис. 1, изменения в электронном строении сопровождающие изменения в содержании углерода в карбидах (или в количестве вакансий), происходят в основном в области повышенной плотности d -состояний под поверхностью Ферми, которая у карбидов V группы, согласно (11, 14-17) лежит за пределами первой зоны (пункт 1) связывающих состояний, емкостью около 6 электронов (14-17) (которая, по-видимому, полностью заполнена) и занимает примерно $1/3$ (полная емкость ~ 3 электрона (14-17)) дополнительной d_e -полосы антисвязывающих состояний. Таким образом, 9 валентных электронов монокарбида ванадия распределяются в трехполосной зонной схеме предположительно как $1+6+2$ в сторону убывания энергии (от уровня Ферми). Большому числу вакансий в VC_{1-x} соответствует дефектная решетка, которая, по-видимому, энергетически более выгодна, так как образование вакансий происходит за счет освобождения энергетически более высоких орбиталей антисвязывающей d_e -полосы и сопровождается уменьшением эффективного числа валентных электронов на пару атомов и снижением поверхности Ферми (эксперимент). Наличие типично металлической d_e -полосы (проводимости), значительный вклад в которую вносят электроны углерода (пункт 2), может объяснить существование широких областей концентрации металлоида, в пределах которых соединения переменного состава остаются стабильными. Отсутствие карбида ванадия стехиометрического состава VC (предельная концентрация $VC_{0,88}$ (4)) объясняется, по-видимому, энергетической неустойчивостью бездефектной решетки VC . Так как вакансии в решетке снижают энергию Ферми (15), то состояние равновесия достигается на определенной стадии двух конкурирующих процессов: освобождения антисвязывающих состояний d_e -полосы и заселения связывающих состояний ($p_\sigma + d_\gamma$)-полосы; ей, видимо, и соответствует состав $VC_{0,88}$. Перекрыванием двух упомянутых полос может объясняться немонотонный ход изменения некоторых электрофизических свойств с концентрацией в пределах области гомогенности VC_{1-x} .

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР
Киев

Получено
6 IX 1969

Государственный институт прикладной химии
Ленинград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Allgaier, Phys. Rev., 165, 775 (1968). ² В. П. Дзегановский, Е. А. Жураковский, ДАН, 167, № 6, 1283 (1966). ³ Э. З. Курмаев, С. А. Немнонов и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 6 (1967). ⁴ Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский, Твердые соединения тугоплавких металлов, М.—Л., 1967. ⁵ А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Н. И. Комяк, Сборн. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, в. 2, Л., 1967. ⁶ А. И. Августинник, О. А. Голикова и др., Неорг. материалы, 3, 286 (1967). ⁷ V. Ern, P. Switendick, Phys. Rev., 137, 6A (1965). ⁸ R. Lye, E. Legothetis, Phys. Rev., 147, 1 (1966). ⁹ G. Coulson, P. Taylor, Proc. Roy. Phys. Soc., 65, 10, 42A (1952). ¹⁰ Takasi Sagawa, J. Phys. Soc. Japan, 21, 1, 49 (1966). ¹¹ H. Bilz, Zs. Phys., 158, 338 (1958). ¹² Ю. П. Ирхин, ФММ, 11, 1, 10 (1961). ¹³ А. П. Никольский, Е. А. Жураковский, ДАН, 182, № 2, 313 (1968). ¹⁴ S. P. Denker, J. Phys. Chem. Solids, 25, 1397 (1964). ¹⁵ J. Piper, Intern. Symp. on Compound of Interest in Nuclear Reactor Technology, 1964, p. 3. ¹⁶ С. А. Немнонов, Э. З. Курмаев и др., ФММ, 34, 1066 (1968). ¹⁷ Е. А. Жураковский, ДАН, 184, № 6, 13, 17 (1969).