

УДК 535.338:546.261

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ПОТОРОЧА, В. А. ЦХАИ, член-корреспондент АН СССР П. В. ГЕЛЬД

СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОЛОС МОНОКАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV И V ГРУПП

В работе приводятся результаты расчета по методу сильной связи энергетического спектра кубических монокарбидов переходных металлов IV и V групп, который проводился в двухцентровом приближении с учетом ns и $(n-1)$ d -валентных орбиталей атомов металла (где $n=4, 5$ или 6) и $2s$, $2p$ -атомов углерода. Матричные элементы уравнения $|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$ определялись сведением обменных интегралов и интегралов перекрывания к двухцентровым молекулярным интегралам (с учетом взаимодействия атомов до второй координационной сферы) ⁽¹⁾. Атомные функции брались в форме Слейтера. Энергии электроны в свободном атоме и внутриатомные потенциалы $V(r)$ были взяты из таблиц ⁽²⁾. Численные значения $V(r)$ аппроксимировались экспоненциальными функциями вида

$$V(r) = (1 + \alpha e^{-\gamma r} + \beta r^n e^{-\delta r})r^{-1}.$$

Средняя ошибка подобной аппроксимации на расстоянии, равном постоянной решетки, была менее 3% для атома углерода и менее 1% для атомов металла. Вычисление матричных элементов секулярного уравнения и его решения, а также обработка результатов производилась на ЭВМ М-20.

На рис. 1 приведены зависимости $E(k)$ для симметричных направле-

Таблица 1

Вклад атомных состояний (в процентах) в валентно-связующую полосу (до $n_c = 8$ электронов на 1 молекулу MeC) монокарбидов IV и V групп

MeC	d_c	d_M	$2p$	$2s$	ns	d_c/d_{d_M}	$\frac{d_c + d_M + n_c}{2p + 2s}$
TiC	32	20	45	1	2	1,60	1,17
VC	30	24	42	1	3	1,25	1,32
ZrC	25	14	57	1	3	1,78	0,74
NbC	25	16	55	1	3	1,56	0,79
HfC	26	12	57	1	4	2,17	0,72
TaC	34	14	47	1	4	2,43	1,08

ний зоны Бриллюэна исследованных карбидов. На рис. 2 представлены плотности состояний $N(E)$, полученные решением секулярного уравнения в 214 точках внутри $1/48$ части зоны Бриллюэна. Представленные на гистограммах $N(E)$ положения уровней Ферми при концентрациях валентных электронов (n_v), равных 8 и 9 электронов на 1 молекулу MeC, определялись в предположении жесткости полосы планиметрированием. За нуль принят уровень энергии электрона в вакууме. Как следует из расчетных данных, полосные структуры обсуждаемых карбидов характеризуются отчетливо выраженными сходными закономерностями. Это прежде всего относится к наличию глубоких минимумов на зависимостях $N(E)$ вблизи значений n_v от 8,0 до 8,4, что находится в соответствии с результатами как теоретических, так и экспериментальных работ ⁽³⁻⁵⁾.

Ниже минимумов (см. рис. 2) для всех карбидов расположены полосы с высокой плотностью состояний. Анализ участия в их образовании различных атомных состояний (табл. 1 и рис. 2а) показывает, что они образуются в основном в результате взаимодействия p - и d -орбиталей атомов

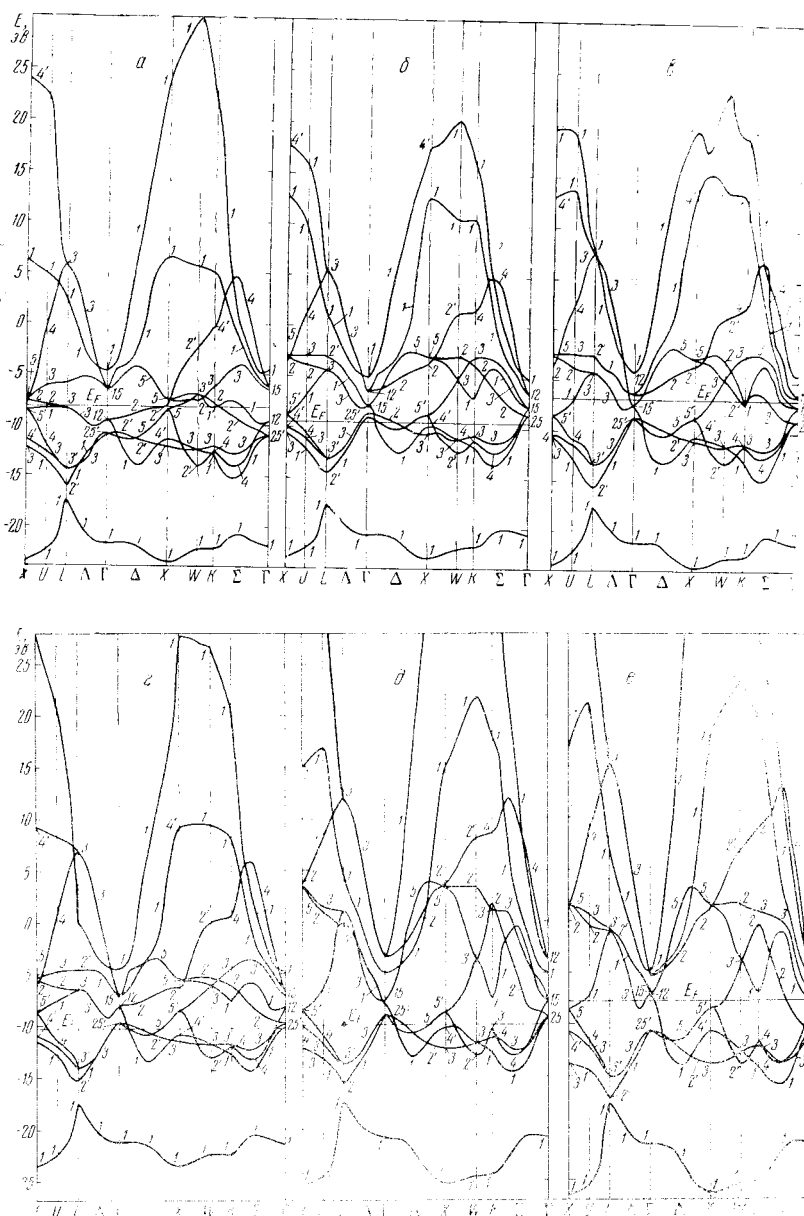


Рис. 1. Энергетические полосы монокарбидов: а — VC; б — ZrC; в — NbC; г — TiC; д — HfC; е — TaC

углерода и металла соответственно. Приблизительно одинаковый их вклад в эти полосы указывает на практическое отсутствие $p-p$ -взаимодействий в карбидах. Преобладающий вклад d_e -состояний (по сравнению с d_z) говорит о большой роли ($pd\pi$)-взаимодействий, на что уже обращалось внимание (⁹). Кроме того, расчетные данные показывают (см. табл. 1), что на орбиталях атома углерода ($2s$ и $2p$) акцептируются от 4,5 (для VC) до 5,3 электронов (ZrC, HfC). Сходный результат был получен в (⁶)

для TiC. Следует, однако, заметить, что оценка полноты связи на основании подобных данных представляется нам мало надежной и завышенной, так как орбитали характеризуются значительной протяженностью (в сравнении с межатомными расстояниями).

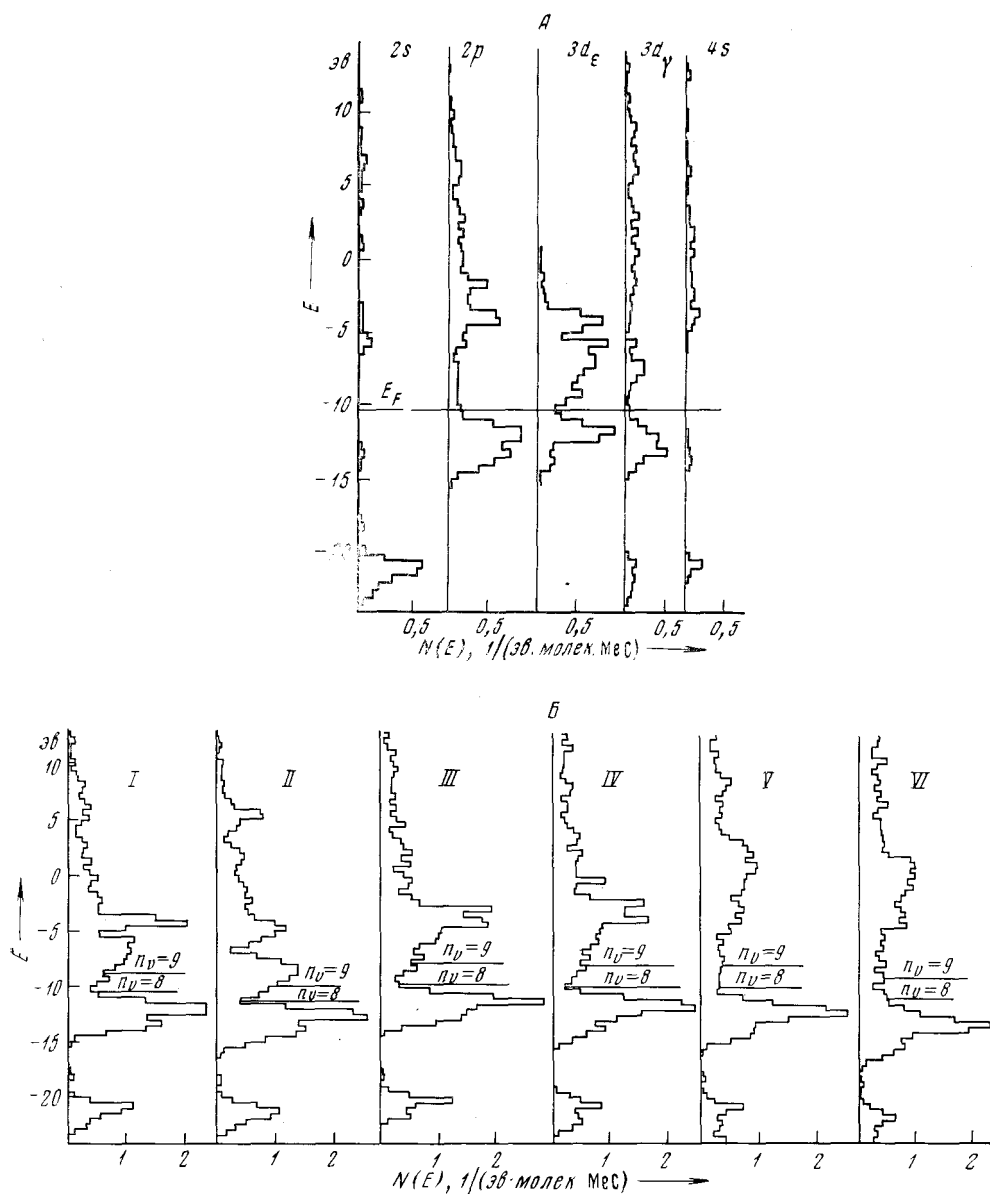


Рис. 2. Гистограммы вклада атомных состояний в полосную структуру монокарбида титана (а) и плотности состояний монокарбидов (б). I — TiC; II — VC; III — ZrC; IV — NbC; V — HfC; VI — TaC

Как следует из расчетов (рис. 2а), для всех карбидов выше минимума на зависимости $N(E)$ расположена полоса, соответствующая связям Me — Me и образованная в основном с участием d_{ϵ} -орбиталей, что согласуется с результатами рентгеноспектральных исследований (¹⁰, ¹¹). В верхней части полосы Me — Me вклад p -состояний вновь увеличивается, и по-видимому, имеет место перекрывание с полосой разрыхляющих $p-d$ -состояний. Оно особенно велико для HfC и TaC. «Диффузный» характер

верхней части спектра (рис. 2б), вероятно, обусловлен учетом лишь ограниченного числа атомных функций.

Согласно расчету, $2s$ -состояния в основном расположены ниже связующей $p-d$ -полосы, в то время как ns — в верхней части спектра, и оба они дают незначительные вклады на всех участках спектра. Установленное расстояние между $2s$ - и $p-d$ -связующими полосами хорошо согласуется с положением коротковолнового спутника на рентгеновских эмиссионных спектрах (¹⁰⁻¹²).

Гистограммы $N(E)$ для карбидов циркония и ниобия во многом идентичны. В связи с этим можно предположить, что для взаимных растворов $Zr_xNb_{1-x}C$ будет выполняться модель квазижесткой полосы (см. также (^{7, 8})). Аналогичный вывод следует и для карбидов HfC и TaC . Однако для других твердых растворов рассмотренных здесь карбидов модель квазижесткой полосы в широком энергетическом интервале вряд ли окажется приемлемой.

Институт химии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
9 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. C. Slater, G. F. Koster, Phys. Rev., **94**, 1498 (1954). ² J. Herman, S. S. Skilman, Atomic Structure Calculation, New Jersey, 1963. ³ H. Bilz, Zs. Phys., **153**, 338 (1958). ⁴ P. Costa, R. R. Conte, Nucl. Metall., Symp. of AIME, **10**, 3 (1964). ⁵ V. Ern, A. C. Switendick, Phys. Rev., **137**, A 1927 (1965). ⁶ J. B. Conclin, D. J. Silversmith, Intern. J. Quant. Chem. Symp., **2**, 243 (1968). ⁷ J. Piper, Nucl. Metall., Symp. of AIME, **10**, 24 (1964). ⁸ S. P. Denker, J. Less — Common Metals, **14**, 1 (1968). ⁹ H. Krebs, Acta crystallogr., **9**, 95 (1956). ¹⁰ И. А. Брытов, Э. З. Курмаев, С. А. Немнов, Физ. мет. и металловед., **26**, 366 (1968). ¹¹ С. А. Немнов, Э. З. Курмаев и др., Физ. мет. и металловед., **28**, 371 (1969). ¹² С. А. Немнов, К. М. Колобова, Физ. мет. и металловед., **22**, 680 (1966).