

Академик АН УССР И. Н. ФРАНЦЕВИЧ, Е. А. ЖУРАКОВСКИЙ,
Н. Н. ВАСИЛЕНКО

РЕНТГЕНОВСКАЯ ЭМИССИОННАЯ K_{α} -ПОЛОСА АЗОТА В НИТРИДЕ ЦИРКОНИЯ ПРЕДЕЛЬНОГО СОСТАВА И В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ (ZrN_x)

В работе ⁽¹⁾ исследовались ультрамягкие K_{α} -эмиссионные полосы азота в основных нитридах переходных металлов IV—V групп и было показано, что их форма и строение, проявляя большое сходство в пределах одной группы, обнаруживают различие и четкую зависимость от концентрации валентных электронов при переходе от группы к группе. Эта зависимость

проявляется в изменении относительной интенсивности коротковолнового наплыва K_{α}^I (см. рис. 1), которая возрастает при увеличении количества d -электронов нитридообразующего металла (т. е. с ростом номера группы). Ранее тот же эффект был обнаружен в K_{α} -полосах углерода в изоморфных карбидах IV—V групп ⁽²⁾, имеющих ту же форму и тот же характер ее изменения, и было показано, что указанная подполоса спектра появляется, когда концентрация валентных электронов на «квазимолекулу» MeX ($X = C, N, O$) превышает некоторое условное число 8, если допустить, что в химической связи принимают участие только внешние nd - и $(n+1)s$ -электроны металла и внешние $2p$ - и $2s$ -электроны азота (углерода).

В работе ⁽³⁾ было исследовано поведение упомянутого наплыва SK_{α} в гомогенных карбидах VC_x (концентрация валентных электронов ≤ 9). Удалось обнаружить, что интенсивность этого наплыва растет с убыванием концентрации углерода (и, следовательно, с ростом относительной концентрации металла!) по мере приближения к нижней границе области гомогенности.

Точно так же ведут себя с ростом относительной концентрации металла (за счет увеличения числа вакансий неметаллических атомов) K_{β} -полоса ванадия в VC_{1-x} ⁽³⁾, в которой коротковолновая субструктура возрастает по интенсивности по мере приближения к нижней границе области гомогенности. Это дает повод считать, что влияние концентрации валентных электронов (к.в.э.) на полосовую структуру энергетического

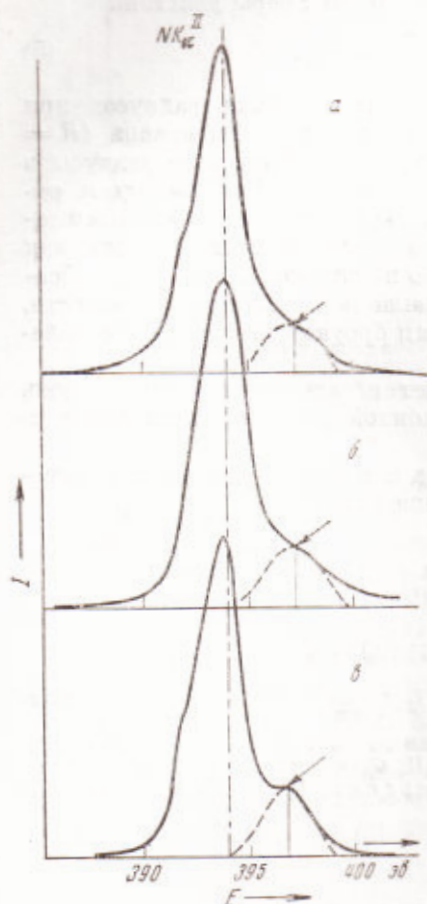


Рис. 1. Рентгеновская эмиссионная K_{α} -полоса азота в нитриде циркония предельного состава (а) и в области гомогенности (б, в). а — $ZrN_{1.0}$, б — $ZrN_{0.77}$, в — $ZrN_{0.63}$; стрелкой показано место наплыва NK_{α}^I

спектра электронов изоэлектронных кубических карбидов и нитридов не зависит от сортиности атомов и в формировании внешней коллективизированной полосы принимают участие электроны металла и неметалла.

Представляет интерес проверить эти закономерности на другом тугоплавком соединении переменного состава с той же структурой (тип NaCl) и одинаковой концентрацией валентных электронов (≤ 9). Наиболее подходящим объектом для такой проверки мог бы служить моонитрид титана TiN_{1-x} . Однако наложение на коротковолновую часть NK_{α} -полосы L_{γ} -линии титана существенно искажает структуру полосы, не позволяя произвести оценку относительных интенсивностей основной NK_{α}^{II} -полосы и коротковолнового наплыва NK_{α}^I . Поэтому эксперимент был выполнен на NK_{α} -линии азота в моонитриде циркония, который обладает одинаковым электронным строением (к.в.э. ≤ 9) и той же кубической структурой NaCl. Было приготовлено три препарата нитрида циркония, составы которых перекрывают всю область гомогенности ZrN_x (40—50 ат. % N ⁽⁴⁾)*. Методика изготовления изложена в ⁽⁵⁾. Проверка образцов рентгеноструктурным методом до и после спектроскопирования позволила убедиться в их однофазности и отсутствии изменений состава на аноде рентгеновской трубки при съемке.

Съемка NK_{α} -полосы в ZrN_x производилась на ультрамягком рентгеновском спектрометре РСМ-500 с использованием в качестве анализатора штриховой волгнутой дифракционной решетки радиусом 6 м с количеством штрихов 600 на 1 мм и слоем золота на поверхности. Для фильтрации излучений высших порядков служило стеклянное отражающее зеркало радиусом 2 метра с покрытием из полистирола. Режим съемки: 4 кв, 50 ма; регистрация автоматическая, при помощи проточного пропорционального счетчика на метилале. В качестве разделительного входного окна на счетчике использовались тонкие пленки из амилацетата целлюлозы. Вакуум в трубке $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

Статистика накапливалась путем многократных повторных записей NK_{α} -полосы в прямом и обратном направлении сканирования. Полученные кривые представлены на рис. 1 в единой шкале интенсивностей и энергий.

Анализ формы NK_{α} -полосы нитрида циркония в области гомогенности указывает на последовательное изменение интенсивности коротковолнового наплыва K_{α}^I с ростом количества вакансий азота в решетке. При этом происходит и возрастание относительного количества металлических атомов, приходящихся на 1 атом азота. Если у состава $ZrN_{1.0}$ (предельный состав) наплыв проявляется слабо (рис. 1а), то у следующего за ним нитрида циркония с некоторым недостатком азота $ZrN_{0.77}$ он усиливается (рис. 1б), а у нижней границы области гомогенности, которой соответствует нитрид циркония состава $ZrN_{0.68}$ наплыв (рис. 1в) становится настолько четким, что его можно, без графического вычитания из склона NK_{α}^{II} , выделить как самостоятельную линию. Энергетическое положение коротковолнового наплыва NK_{α}^I у нитрида циркония предельного состава и в области гомогенности остается в пределах точности определения энергии фотонов (0,15 эв) неизменным. В том же приближении неизменно и положение основной NK_{α}^{II} -полосы. Как упоминалось, аналогичная спектральная картина наблюдалась у гомогенного VC_{1-x} (для VK_{β} и для SK_{α} ⁽³⁾), а также для K_{β} -полосы Ti в TiN_x ⁽⁶⁾. По аналогии с выводами этих работ можно заключить, что присутствие и изменение интенсивности коротковолнового наплыва в NK_{α} для ZrN_x связано с образованием полосы полностью или частично коллективизированных электронов смешанной $(4d_z(Zr) + 2p_z(N))$ -симметрии, которое становится возможным при наличии у атомов металла и азота большего числа электронов, чем это необходимо для образования устойчивого октета электронов (в связях с азотом).

* Изготовление образцов нитрида циркония и полную их идентификацию любезно выполнила М. Д. Любая, которой авторы выражают свою благодарность.

Отмеченный рост интенсивности NK_{α} -полосы с уменьшением содержания азота в ZrN_x может быть связан со следующим. Поскольку повышения плотности $2p_nN$ -электронов в полосе коллективизированных ($4d_z(Zr) + 2p_nN$)-состояний не происходит, что явствует из постоянства параметров решетки и расстояния $Zr-N$ при уменьшении содержания азота (⁷), то должно иметь место перераспределение электронной плотности, сопровождающееся изменением характера связи от преимущественно ковалентной с превалированием связей $Zr-N$ или $4d_z(Zr) - 2p_n(N)$, к преимущественно металлической с превалированием связей ($4d_z(Zr) - 2p_n(N) - 4d_z(Zr)$). С убыванием содержания азота постепенно падает вклад d -электронов в связи $Me-N$ и возрастает их участие в связи $Me-Me$.

Поскольку силы сцепления в тугоплавких нитридах обеспечиваются в основном связями $Me-N$, то данная модель хорошо объясняет убывание прочностных свойств нитрида циркония с ростом числа вакансий азота (⁴). Электрофизические и магнитные свойства ZrN_x (^{4, 12}) также удовлетворительно объясняются этой моделью.

Полученные спектральные данные нельзя согласовать с гипотезой о металлизации связи в нитридах, основанной на допущении «безвозвратной» передачи электрона азота в nd -полосу атома переходного металла и частичного «заполнения» этой полосы, равно как и с гипотезой о превалирующем гомеополярном взаимодействии. То, что внешняя полоса азота обнаруживает зависимость от концентрации атомов металла, и, напротив, что «внешние» K - и L -полосы металла концентрационно зависят от содержания азота (^{6, 8}), указывает на сильное взаимное перекрытие и смешивание внешних функций обоих взаимодействующих атомов и на то, что электроны наружной полосы принадлежат всему сплаву. Прочностные и электрические свойства нитридов и карбидов можно объяснить только наличием равноправных или почти равноправных металлических и ковалентных взаимодействий. Об этом свидетельствует и появление в спектре обоих атомов в ZrN (⁸) качественно разных полос: полосы ковалентно-связанных электронов $nd_{\sigma p_{\sigma}}$ -симметрии (NK_{α}^{II} и ZrL_{β}^{II} (⁸)) и полосы коллективизированных электронов $nd_{\sigma p_{\pi}}$ -симметрии (NK_{α}^I и ZrL_{β}^I (⁸)).

Наблюдаемые закономерности изменения химической связи и полосовой структуры в пределах области гомогенности ZrN_x , а также TiN_x (⁶), VC_x (³), которые носят общий характер, побуждают пересмотреть представления о «жесткой» полосе, вытекающие из теоретических расчетов (^{9, 10}) структуры некоторых тугоплавких карбидов. Эти представления получили распространение (¹¹) при обосновании физической природы тугоплавких соединений, так как они находят косвенное подтверждение в результатах исследования тех свойств, которые дают информацию о плотности состояний электронов у границы Ферми (магнитная восприимчивость (¹²), электронная теплоемкость (¹¹), температура перехода в сверхпроводящее состояние (¹³)).

Полученные нами результаты, а также комплекс работ по изучению концентрационно-температурных зависимостей магнитной восприимчивости, электросопротивления, эффекта Холла и термо-э.д.с., выполненный по нестехиометрическим карбидам и нитридам (¹⁴), позволяет считать, что модель «жесткой» полосы применима весьма ограниченно и то только к некоторым тугоплавким соединениям предельного состава или к так называемым «комплектным» монокарбидам и мононитридам со структурой $NaCl$. Она, по-видимому, совершенно неприменима к «непредельным» фазам переменного состава в широких областях гомогенности, причем тем более, чем сильнее этот состав отклоняется от стехиометрического и чем больше концентрация валентных электронов на формульную единицу превышает критическую (~ 8).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Жураковский, Н. Н. Василенко, ДАН, 187, № 3, 562 (1969).
- ² Е. А. Жураковский, Н. Н. Василенко, Тугоплавкие карбиды, Киев, 1970, стр. 106.
- ³ Е. А. Жураковский, В. П. Дзегановский и др., ДАН, 194, № 2 (1970).
- ⁴ Г. В. Самсонов, Т. С. Верхоглядова, Докл. АН УССР, № 1, 48 (1962).
- ⁵ М. Д. Лютая, О. П. Кулик, Неорганические матер., 5, 885 (1969).
- ⁶ Е. А. Жураковский, М. Д. Лютая, Л. В. Никитин, Неорганические матер., в печати.
- ⁷ И. И. Тимофеева, Автореф. кандидатской диссертации, Киев, 1970.
- ⁸ М. И. Корсунский, Я. Е. Генкин и др., Сборн. Некоторые вопросы общей и прикладной физики, Алма-Ата, 1966.
- ⁹ H. Bilz, Zs. Phys., 153, 338 (1958).
- ¹⁰ R. G. Lye, E. Logothetis, Phys. Rev., 147, 622 (1966).
- ¹¹ С. А. Немнов, К. М. Колобова, Физ. мет. и металловед., 22, 5, 680 (1966).
- ¹² H. Bittner, H. Goretzki, Monatsch. Chem., 100, 93 (1962); 91, 616 (1960).
- ¹³ О. И. Шулишова, Сборн. Химия и физика нитридов, Киев, 1968.
- ¹⁴ А. С. Борухович, Автореф. кандидатской диссертации, Свердловск, 1970.