

УДК 546.78+539.26+539.124.6+536.423.1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. Я. ДЕХТЯР, В. И. СИЛАНТЬЕВ, Р. Г. ФЕДЧЕНКО,
С. Г. САХАРОВА, В. И. ПАТОКА, В. Н. КОЛЕСНИК

АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 24 VII 1975)

Анизотропия физических свойств металлических монокристаллов на различных кристаллографических гранях общеизвестна. С точки зрения современной теории металлов ⁽¹⁾ эти особенности в ряде случаев могут быть связаны с анизотропией поверхности Ферми, которая однозначно описывает поведение электронов в металле и связана с его кристаллографической структурой. Существенным при этом является то, что эквивалентные плоскости и направления в кристалле обладают изотропными свойствами. Однако, как будет показано ниже, в металле с о.ц.к.-решеткой может возникнуть ситуация, когда изотропия свойств в эквивалентных направлениях в кристалле нарушается.

Монокристаллы вольфрама получали спеканием спрессованных порошков и плавкой их электронно-лучевым бестигельным зонным способом. Ориентировки оси роста были [100] и [110]. Образцы для исследования изготавливали электронской резкой монокристаллов по плоскостям (100) и (110) с точностью $\pm 20'$, ориентированным перпендикулярно ($\perp$) и параллельно ($\parallel$) оси роста. Для измерений образцы отжигали при 2900°C в вакууме $5 \cdot 10^{-10}$ тор, в течение 1,5 час. В этих условиях из кристалла удаляются все примеси, кроме углерода; его содержание в образцах приведено в табл. 1.

Таблица 1

Номер кристалла	(hkl)	Ось роста (HKL)	C, %	$f = \frac{N(0)}{N(10)}$	d, Å	d', Å	f'	Q_s , ккал/моль
1	(110) $\perp$	[110]	$6 \cdot 10^{-3}$	5,80	$3.1663/\sqrt{2}$ ± 0.0002	—	—	170 ± 3
2	(110) $\parallel$	[110]	$5 \cdot 10^{-3}$	6,60	$3.1679/\sqrt{2}$	—	—	200
	(100) $\perp$	[100]		5,55	3.1681 ± 0.0002	3,1676	5,52	185 ± 3
	(100) $\parallel$	[100]		6,20	3,1643	3,1647	6,30	160
3	(110) $\perp$	[110]	$1 \cdot 10^{-3}$	5,33				$\frac{185}{175} \pm 3$
								185
	(110) $\parallel$	[110]		5,43				$\frac{185}{175}$

Примечание. 1) d' и f' суть значения d и f, когда снят слой 25 мкм; 2) в графе Q_s в знаменателе приводится значение после дополнительного обезуглероживания (см. текст).

Для определения параметров решетки монокристаллов вольфрама с выведенной плоскостью использовали установку ДРОН-1 с монохроматическим излучением Mo и монохроматором из кристалла LiF. Калибровка дифрактометра производилась по положению отражений от монокристалла кварца. Приведенные в табл. 1 величины межплоскостных расстояний d для эквивалентных плоскостей кристалла показывают, что они различаются между собой.

Максимальное угловое расстояние между дифракционными максимумами для эквивалентных плоскостей (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$ составляет $\Delta\varphi=0,14^\circ$ (для излучения $K_{\alpha}(\text{Mo})$). Полуширины этих максимумов одинаковы и равны $b_{\perp}=b_{\parallel}=0^\circ,10$. С учетом угловых положений максимумов для остальных двух эквивалентных плоскостей типа (110) можно ожидать, что линия (110) от поликристаллического образца вольфрама будет существенно уширенной. Действительно, полуширина для отражения (110) от поликристаллического образца, изготовленного путем размельчения монокристалла с последующим отжигом при 1500° в течение 0,5 часа, оказалась равной $0^\circ,32$, т. е. больше суммы $\Delta\varphi+2b=0,24^\circ$. Это указывает, почему во всех предыдущих структурных исследованиях поликристаллов вольфрама отмеченные выше искажения решетки не наблюдались, хотя эти объекты несомненно содержали углерод.

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о сложном характере искажений кристаллической решетки вольфрама. Благодаря различию в значениях d для двух эквивалентных и взаимно перпендикулярных плоскостей типа (110) одна грань куба претерпевает ромбическое искажение, а благодаря различию в d для двух эквивалентных и взаимно перпендикулярных граней типа (100) получается тетрагональное искажение. Совместное действие этих двух типов искажений обуславливает ромбическо-тетрагональное искажение кубической решетки вольфрама.

Можно предположить, что наблюдаемые структурные изменения кристаллов вольфрама должны повлечь за собой появление анизотропии поверхности Ферми в эквивалентных кристаллографических направлениях. Для исследования был применен метод позитронной аннигиляции, который обладает большим преимуществом для данной цели по сравнению с другими методами, так как его результаты не зависят от времени релаксации электронов, и он позволяет изучать не только металлы, но и сплавы и, кроме того, он обладает высокой чувствительностью к изменению структуры ⁽²⁾.

Измерение углового распределения аннигиляционных фотонов (у.р.а.ф.) проводилось на установке УА-64 с угловым разрешением $0,9$ мрад. Для плоскостей $(100)_{\parallel}$ и $(110)_{\parallel}$ направление роста монокристалла совпадало с осью, соединяющей детекторы, а для сечений $(100)_{\perp}$ и $(110)_{\perp}$ направление оси роста было перпендикулярно к оси, проходящей через детекторы. Измерялось отношение $f=N(0)/N(10)$, где $N(0)$ и $N(10)$ — скорости счета при $\theta=0$ и $\theta=10$ мрад соответственно. Погрешность в измерении составляла $\sim 2\%$. Результаты, приведенные в табл. 1, четко указывают на то, что при переходе от образца с гранью $(110)_{\perp}$, вырезанного перпендикулярно оси роста, к образцу с гранью $(110)_{\parallel}$, вырезанного параллельно оси роста, величина f возрастает на $\sim 12\%$. Для образцов с ориентировкой $(100)_{\perp}$ и $(100)_{\parallel}$ величина f отличается на $\sim 11,6\%$.

Так как образцы предварительно отжигали при высокой температуре, то влияние избыточной концентрации дефектов в сравниваемых образцах, вырезанных из одного кристалла, на форму кривой у.р.а.ф. (а следовательно, на величину f), исключается. Заметим, что указанные различия в величинах f для эквивалентных граней кристалла, если бы они были связаны с дефектами, соответствовали бы различию в их концентрации примерно на 4 порядка ⁽²⁾.

Что же касается примесей, то здесь следует иметь в виду влияние атомов углерода, которые, как известно, очень трудно удаляются из тугоплавких кристаллов с о.д.к.-решеткой ⁽³⁾. Если предположить, что атомы углерода захватывают позитроны, то при указанной концентрации углерода все акты аннигиляции должны происходить на центрах захвата и измеряемые аннигиляционные характеристики должны давать информацию только об этих центрах. В этих условиях аннигиляционные характеристики для эквивалентных плоскостей не должны отличаться между собой. И, наконец, если бы изменение величины f было связано с захватом позитронов каки-

ми-либо центрами, то это не должно было бы зависеть от ориентировки исследуемой плоскости кристалла относительно его оси роста.

В таком случае надо полагать, что изменение величины f для эквивалентных плоскостей, т. е. в зависимости от ориентировки кристалла относительно оси роста, обусловлено изменением самой поверхности Ферми исследуемых кристаллов. Это предполагает, что межплоскостные расстояния для указанных плоскостей должны отличаться между собой.

Для проверки возможного влияния концентрационных неоднородностей в распределении примесей на аннигиляционные характеристики образцов с эквивалентными плоскостями $(100)_{\perp}$ и $(100)_{\parallel}$ были повторно измерены величины f после снятия травлением слоя толщиной 25 мкм. Существенных изменений величины f после снятия слоя не наблюдается (табл. 1). Это свидетельствует о том, что концентрационные неоднородности, если они имеются, практически не влияют на величину f . Образцы кристалла № 3 имели низкое содержание углерода. Параметр f для эквивалентных граней $(110)_{\perp}$ и $(110)_{\parallel}$ в этом случае оказались близкими (табл. 1).

Таким образом изменение отношения $f = N(0)/N(10)$ в зависимости от ориентировки данной плоскости кристалла по отношению к оси роста обусловлено соответствующими изменениями (искажениями) симметрии кристалла. Связь формы кривой у.р.а.ф. $N(\theta)$, а следовательно, и параметра, отражающего изменение формы поверхности Ферми, с параметрами симметрии кристалла, рассмотрена в (2).

Наряду с этим следует отметить, что хотя изменение отношения f не отражает непосредственно взаимодействия позитронов с примесями или их распределения в кристалле, последнее играет решающую роль в формировании дислокационной структуры при росте кристалла (4).

Заметим, что отмеченное здесь искажение поверхности Ферми принципиально отличается от искажения в сплавах типа замещения α -Cu—Al (5). В последнем случае добавка Al к Cu не приводит к дополнительной анизотропии формы для эквивалентных направлений в кристалле. Для рассматриваемого здесь случая с вольфрамом характерное искажение поверхности Ферми вызвано внедренными атомами углерода и является следствием, по-видимому, анизотропного характера взаимодействия атомов углерода с атомами вольфрама. Это качественно показано из исследования теплот сублимации для различных типов эквивалентных плоскостей кристалла.

Известно, что межатомная связь существенно обусловлена электронной структурой кристалла. Поэтому искажение поверхности Ферми в связи с анизотропией ее в эквивалентных кристаллографических плоскостях должно сказаться не только на объемных свойствах, но в существенной степени на свойствах поверхности исследуемого кристалла.

Измерение скорости испарения монокристалльных образцов вольфрама проводили дифференциальным методом Лэнгмюра в сверхвысоковакуумной установке с безмасляными средствами откачки (6). Температуру образцов измеряли с помощью микропирометра ВИМП-015 с точностью $\pm 0,5\%$. Непосредственно перед измерениями образцы обезгаживали при постепенном повышении температуры в течение нескольких часов до 2900 — 3000° и последующей выдержке при этой температуре не менее 40 мин. Процесс обезгаживания контролировался с помощью масс-спектрометра ИПДО-1 и счи-

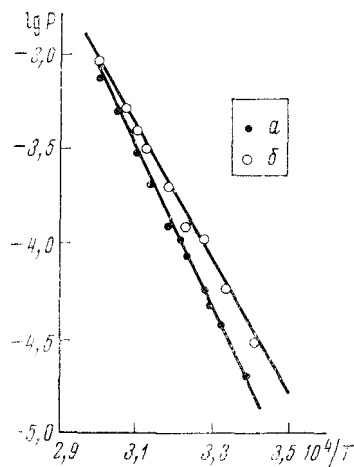


Рис. 1. Температурная зависимость давления паров для образцов вольфрама с гранями $(100)_{\perp}$ (a) и $(100)_{\parallel}$ (б)

тался законченным, когда при максимальной температуре отжига парциальные давления активных газов снижались до уровня фона, а суммарное давление остаточных газов не превышало $1 \cdot 10^{-9}$ тор. Для примера на рис. 1 приведена температурная зависимость давления паров для образцов W с гранями $(100)_{\perp}$ и $(100)_{\parallel}$.

Значения теплоты испарения Q_s приведены в табл. 1. Эквивалентные грани для одного и того же кристалла (№№ 1 и 2) показывают наличие анизотропии по значениям Q_s , причем Q_s больше для той грани, для которой межплоскостное расстояние d больше. У кристалла № 3 для граней типа (110) такого эффекта не обнаружено, так как содержание углерода в нем значительно меньше, чем в других кристаллах, а после дополнительного обезуглероживания при 1900° в потоке кислорода (⁷) в течение 20 час. Q_s снизилось, но осталось одинаковым для эквивалентных граней.

Будем исходить из упрощенной модели d -металлов (⁸), согласно которой d -полоса переходного металла состоит из двух d -подполос, одна из которых описывается диффузионными функциями (связывающими), а другая локализованными (антисвязывающими) волновыми функциями. Можно считать, что энергия межатомной связи для переходных металлов определяется разностью числа электронов в связывающих и антисвязывающих подполосах, причем в о.д.к.-решетке электроны, находящиеся в связывающих состояниях, образуют ковалентную связь с соседними атомами.

В чистой о.д.к.-решетке увеличению межплоскостного расстояния для заданной грани кристалла должно соответствовать ослабление межатомной связи, так как степень насыщения ковалентной связи уменьшается. Однако этот «дефект связи» может быть скомпенсирован, или даже усилен, если в междоузлиях решетки внедрить соответствующий атом, который может своими электронами образовать «дополнительные» ковалентные связи. Исходя из взаимодействия между примесными атомами внедрения и d -переходными кристаллами можно предположить (⁸), что указанным требованиям удовлетворяют атомы углерода. Последние могут занимать либо октаэдрические, либо тетраэдрические позиции в решетке о.д.к.-металлов.

Отметим также, что кроме описанных экспериментальных фактов нами наблюдалось изменение термоэмиссионных и адсорбционных свойств для эквивалентных граней исследованных кристаллов.

Институт металлофизики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
21 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, УФН, т. 87, в. 3, 389 (1965). ² I. Ya. Dekhtyar, Phys. Rep., v. 90, № 5 (1974). ³ R. M. Stern, Appl. Phys. Lett., v. 5, 218 (1964). ⁴ О. А. Белоус, В. П. Минаков и др., Сб.: Металлофизика, Киев, «Наукова думка», в. 62, 60 (1975). ⁵ K. Fujiwara, O. Sueoka, T. Imura, J. Phys. Soc. Japan, v. 24, № 3, 467 (1968). ⁶ И. Я. Дехтяр, В. И. Колесник и др., Приборы для исследования физических свойств материалов, Киев, «Наукова думка», 1974, стр. 142. ⁷ B. Feuerbacher, M. R. Adriaens, Surface Sci., v. 45, № 2, 553 (1974). ⁸ И. Я. Дехтяр, В. В. Неможкаленко, Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и их сплавов, Киев, «Наукова думка», 1971.