

О РАБОТЕ ВЫХОДА КАРБИДОВ ТИТАНА И НИОБИЯ В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

Г. В. Самсонов, Л. Н. Охремчук, Г. Ш. Упадхяя,
В. Я. Науменко

Имеющиеся в настоящее время данные по работе выхода карбидов переходных металлов, в частности карбидов титана и ниобия, плохо согласуются между собой [1—7]. Известно, что эти карбиды обладают широкими областями гомогенности, в пределах которых изменяются их физические свойства (электросопротивление, теплопроводность, термо-э.д.с.). Подобного изменения следует ожидать и для работы выхода электронов, однако в литературе по термоэмиссионным свойствам карбидов нигде не приводится их состав, только в работе [2] экспериментально показана корреляция между термоэмиссией и микроструктурой исследованных карбидов. Необходимо заметить также, что в технике обычно получают и используют в качестве катодных материалов карбиды переходных металлов не строго стехиометрического состава. В связи с этим представляет интерес изучение концентрационных зависимостей работы выхода в области гомогенности карбидов.

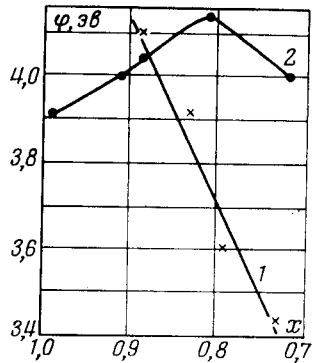
Цель данной работы — экспериментальное исследование работы выхода монокарбидов титана и ниобия в областях их гомогенности и выяснение основных закономерностей ее изменения для различных составов с учетом особенностей электронного строения карбидных фаз. Исходные образцы имели форму цилиндра диаметром 8 и высотой 10 мм, изготовленного из исследуемого карбида по технологии, описанной в [8]. Образцы для измерений в форме таблеток вырезались электроискровым методом. Работа выхода определялась по методу полного тока в интервале температур 1400—2100° К на установке, описанной в [9].

На рисунке приведены концентрационные зависимости работы выхода электронов для TiC_x $x = 0,89 \div 0,73$ (1) и NbC_x $x = 0,99 \div 0,72$ (2) при температуре 1800° К. Видно, что в пределах изменения значений x ($x = [C]/[Me]$) от 1,00 до 0,81 изменение работы выхода от состава для TiC_x и NbC_x имеет противоположный характер: $\varphi_{эф}$ в случае TiC_x уменьшается с уменьшением содержания углерода в карбиде, а для NbC_x возрастает. При $x = 0,8$ работа выхода для NbC_x максимальна, после чего уменьшается для обоих карбидов.

Таким образом, определение термоэмиссионных свойств монокарбидов титана и ниобия в областях гомогенности показало существенное изменение работы выхода с изменением их состава. Однако, если в случае монокарбида ниобия это изменение незначительно, то для монокарбида титана наблюдается очень резкая концентрационная зависимость работы выхода. Для состава $x = 0,89$ $\varphi_{эф}$ карбида титана выше значения работы выхода, приведенного в [10] для металлического титана; с уменьшением содержания углерода $\varphi_{эф}$ почти линейно уменьшается, а экстраполяция на стехиометрический состав ($TiC_{1,00}$) дает значение $\varphi = 4,5$ эв.

Рассматривая полученные результаты, можно сделать некоторые выводы о корреляции термоэмиссионных свойств карбидных фаз с образованием атомами их компонентов стабильных (энергетически устойчивых) электронных конфигураций. В соответствии с моделью конфигурационной локализации валентных электронов [11, 12] критерием для оценки сравнительной доли различных типов связи в карбидах переходных металлов является разная степень локализации валентных электронов у остовов атомов при образовании ими конденсированного состояния. Для переходных металлов IV группы в соответствующих карбидах обеспечивается стабилизация sp^3 -конфигураций атомов углерода за счет нелокализованных электронов атомов металла. В случае же металлов V группы, являющихся более слабыми донорами электронов, при образовании карбидных фаз статистический вес sp^3 -конфигураций соответственно уменьшается.

Таким образом, при образовании карбидов переходных металлов существует своеобразная конкуренция двух основных процессов: связь $Me-C$ стремится к стабилизации sp^3 -конфигураций атомов углерода, а связь $Me-Me$ — к образованию d^3 -конфигураций атомов металла. С этой точки зрения в карбидах металлов IV группы образуются более прочные, по сравнению со связью $Me-Me$, связи $Me-C$. Для карбидов металлов V группы в результате увеличения вероятности образования стабильных d^3 -электронных конфигураций характерно возрастание прочности связи $Me-Me$, т. е. увеличение доли связи $Me-Me$ в общей энергии связи карбидов металлов этой группы.



Общая энергия связи в карбидах определяется суммарным вкладом связей Me—Me и Me—C, соотношение между которыми изменяется в области гомогенности. Если в карбидах металлов IV группы основную роль играют ковалентные связи Me—C, благодаря чему карбид титана по некоторым характеристикам приближается к алмазу [13], то в карбидах металлов V группы, имеющих более высокие статистические веса d^5 -конфигураций, существенную долю в общей энергии связи имеет связь Me—Me. При этом уменьшение содержания углерода в карбидах сопровождается упрочнением связей Me—Me и соответственным ослаблением связей Me—C.

Но так как устойчивость sp^3 -конфигураций больше по сравнению с устойчивостью d^5 -конфигураций, то характер изменения связи Me—C в области гомогенности для карбидов металлов IV и V групп незначительно отличается, тогда как связь Me—Me существенно возрастает с ростом дефектности по углероду при переходе к карбидам металлов V группы. Исходя из этого можно ожидать, что такая неравномерность в изменении обоих типов связи приведет к наличию экстремальных свойств в области гомогенности карбидов металлов V группы [14].

Высказанные соображения подтверждаются экспериментальными данными, представленными на рисунке, откуда видно более высокое значение ϕ карбида титана по сравнению с ϕ для карбида ниобия при высоком содержании углерода в фазах ($[C]/[Me] = 0,89 \div 1$) и наличие максимума ϕ для монокарбида ниобия. Интересно также, что при низком содержании углерода ($[C]/[Me] < 0,8$) характер изменения работы выхода для TiC_x и NbC_x одинаков: ϕ уменьшается с уменьшением содержания углерода. Это указывает на то, что даже в карбидах металлов V группы, где связь Me—Me значительно влияет на изменение свойств, связь Me—C, как и в карбидах металлов IV группы, также вносит существенный вклад. Резкое изменение ϕ для карбида титана в области гомогенности указывает на интенсивность сдвига равновесия $sp^2 + p \rightleftharpoons sp^3$ в сторону sp^3 при наличии дополнительных делокализованных валентных электронов атомов титана для составов, богатых углеродом.

Нелинейная концентрационная зависимость работы выхода карбида ниобия коррелирует с результатами изучения других его физических свойств в области гомогенности, таких как параметры решетки, электросопротивление, коэффициент Холла, микротвердость [15], температура перехода в сверхпроводящее состояние [16], плотность [17], коэффициент термического расширения [18], теплота образования [19], магнитная восприимчивость [15, 20].

Приведенные выше соображения подтверждаются результатами исследования термоэмиссии полукарбида ниобия Nb_2C . Полученная для Nb_2C большая работа выхода (при $T = 1800^\circ K$ $\phi = 4,1$ эв) коррелирует с высокими значениями микротвердости и температуры перехода этого карбида в сверхпроводящее состояние [21].

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР

Поступило в редакцию
18 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Goldwater, R. Haddad, J. Appl. Phys., 22, 70, 1951.
2. G. Ingold, J. Appl. Phys., 34, 2033, 1963.
3. Б. В. Бондаренко, С. В. Ермаков. Радиотехника и электроника, 7, 2099, 1962.
4. В. С. Фоменко. Автореферат канд. дис., ИПМ АН УССР, Киев, 1965.
5. Т. Л. Мацкевич, Т. В. Крачино. Ж. техн. физ., 34, 2021, 1964.
6. Б. Ч. Дюбуа, Л. А. Степанов. Радиотехника и электроника, 10, 2200, 1965.
7. Б. С. Кульварская, Х. С. Кан. Тезисы докл. XIII Всесоюз. конференции по эмиссионной электронике. «Наука», 1968.
8. Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая. Порошковая металлургия, № 9, 70, 1968.
9. Г. В. Самсонов, В. С. Фоменко, В. Н. Падерно, Б. М. Рудь. Теплофизика высоких температур, 2, 730, 1964.
10. В. С. Фоменко. Спр. Эмиссионные свойства элементов и химических соединений. «Наукова думка», Киев, 1964.
11. Г. В. Самсонов. Укр. хим. ж., 31, 1233, 1965.
12. Г. В. Самсонов. Порошковая металлургия, № 12, 49, 1966.
13. Е. А. Журавский. Докл. АН СССР, 180, 1088, 1968.
14. Г. В. Самсонов. Докл. на VI международном плазменном семинаре, Ройтте, Австрия, 1968.
15. Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая. Порошковая металлургия, № 5, 1969.
16. D. L. Giorgi, E. G. Szklarz, E. K. Storms, A. L. Bowman, B. T. Mattias. Phys. Rev., 125, 837, 1962.
17. С. С. Ордян, А. Л. Августиник, Л. В. Кондряшева. Порошковая металлургия, № 8, 26, 1968.
18. С. Р. Kempter, E. K. Storms. J. Amer. Ceram. Soc., 43, 443, 1967.
19. F. A. Sardenaw, E. A. Storms. J. Phys. Chem. Solids, 24, 217, 1966.
20. Г. В. Самсонов, А. Я. Кучма. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 4, 1361, 1968.
21. Г. В. Самсонов. Спр. Тугоплавкие соединения. Металлургиздат, 1963.