

Магнитная восприимчивость карбида вольфрама: релаксационные и примесные эффекты

А. С. Курлов, С. З. Назарова, А. И. Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 22 августа 2005 г.

В интервале температур 300–1250 К изучена магнитная восприимчивость χ крупнозернистого WC и нанокристаллического n-WC карбидов вольфрама. Зависимость $\chi(T)$ крупнозернистого карбида WC не имеет особенностей. Нанопорошок n-WC сохраняет стабильный размер частиц ~ 55 нм после отжига при 300–1200 К, тогда как релаксация микронапряжений происходит при температуре 550–920 К. На зависимости $\chi(T)$ нанокристаллического карбида n-WC в области 550–920 К обнаружены эффекты, связанные с отжигом микронапряжений, который приводит к уменьшению вклада орбитального парамагнетизма в восприимчивость карбида n-WC и инициирует выделение малых примесей железа и кобальта в виде суперпарамагнитных частиц.

PACS: 61.46.+w, 75.75.+a, 81.07.–b, 81.40.Rs

В последние годы интенсивно изучаются конденсированные вещества в нанокристаллическом состоянии. Это связано с тем, что уменьшение размера структурных элементов (частиц, кристаллитов, зерен) ниже некоторой пороговой величины может приводить к заметному изменению свойств веществ [1–3]. Такие эффекты отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм. Из-за большой площади границ раздела нанокристаллические вещества подвержены загрязнению примесями. Влияние примесей на свойства нанокристаллических веществ может быть больше, чем влияние малого размера зерен. Как показано в [3–5], многие необычные результаты, полученные на нанокристаллических веществах и объяснявшиеся размерными эффектами, после проверки оказались следствием загрязнения изученных объектов кислородом и водородом, ферромагнитными и другими примесями.

В данной работе в широком интервале температур *in situ* изучена магнитная восприимчивость χ крупнозернистого и нанокристаллического карбида вольфрама WC.

В литературе нет данных о магнитных свойствах нанокристаллического карбида вольфрама. По магнитной восприимчивости χ крупнозернистого карбида WC есть только одна работа [6]: восприимчивость карбида WC, измеренная в поле 3.6 кГс при температурах 293, 513 и 723 К, равна $0.07 \cdot 10^{-6}$, $0.06 \cdot 10^{-6}$ и $0.02 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, соответственно.

В данной работе магнитную восприимчивость крупнозернистого порошка карбида вольфрама WC

измеряли для того, чтобы исключить какие-либо эффекты, обусловленные малым размером частиц. Для измерений использовали отмытый в кислоте HCl и не содержащий ферромагнитных примесей порошок гексагонального карбида WC; размер агломерированных частиц порошка WC, определенный методом Фишера, составлял 4–9 мкм.

Для обнаружения прямого или косвенного влияния малого размера частиц на магнитную восприимчивость карбида вольфрама исследовали нанодисперсный порошок n-WC. Нанопорошок синтезирован плазмохимическим методом из оксида WO₃ и пропана C₃H₈ при температуре ~ 3300 –3800 К в водородной плазме с дополнительным отжигом в атмосфере Ar при 1100–1300 К; средний размер частиц нанопорошка ~ 50 нм. По данным спектрального анализа содержание Fe, Co и Ni в крупнозернистом карбиде WC составляло < 0.00001 вес.% каждого; нанокристаллический карбид n-WC содержал 0.02 Fe, 0.002 Co и < 0.0001 Ni (в вес.%). Содержание любого из редкоземельных ферромагнитных металлов (Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm) в карбидах WC и n-WC не превышало 0.000005 вес.%.

Порошки WC по структуре и фазовому составу аттестовали методом рентгеновской дифракции в режиме пошагового сканирования на дифрактометре ДРОН-УМ1 с геометрией Брегга–Брентано в излучении CuK $\alpha_{1,2}$. Для точного определения положения, ширины и интенсивности дифракционных отражения описывали функцией псевдо-Фойгта. Размер частиц нанопорошка находили с помощью сканирующей электронной микроскопии и по уширению дифракционных отражений. Для количественной оцен-

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

ки уширения в специальном дифракционном эксперименте на гексабориде лантана LaB_6 (NIST Standard Reference Powder 660a) с периодом кубической решетки $a_{\text{cub}} = 415.69162 \pm 0.00097$ пм была определена инструментальная функция разрешения дифрактометра $\text{FWHM}_R(2\theta) = \sqrt{u \tan^2 \theta + v \cot \theta + w}$, где $u = 0.0041$, $v = -0.0020$ и $w = 0.0093$. Количественно уширение $\beta(2\theta) \equiv 2\beta(\theta)$ определяли как $\beta(2\theta) = \sqrt{\text{FWHM}_{\text{exp}}^2 - \text{FWHM}_R^2}$, сравнивая экспериментальную ширину дифракционных отражений карбида WC с инструментальной функцией разрешения дифрактометра.

Магнитную восприимчивость χ измеряли методом Фарадея на весах типа Доменикалли, имеющих чувствительность не ниже $0.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и предназначенных для изучения слабых пара- и диамагнетиков. Измерения проводили в вакууме 10^{-3} Па при температуре от 300 до 1250 К в магнитных полях с индукцией 7.2, 8.0 и 8.8 кГс.

На рис.1 показаны рентгенограммы крупнозернистого и нанодисперсного (исходного и отожженно-

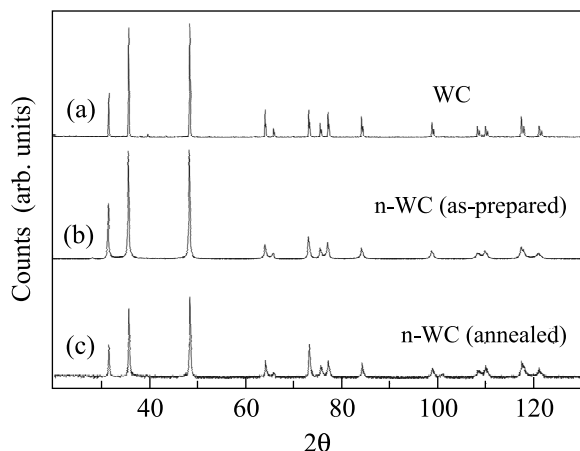


Рис.1. Рентгенограммы порошков карбида вольфрама WC (излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$): (a) крупнозернистый, (b) исходный нанодисперсный, (c) нанодисперсный после полного цикла измерения магнитной восприимчивости. Все порошки содержат только гексагональный (пр. гр. $P\bar{6}m2$) карбид WC, но дифракционные отражения нанопорошков сильно уширены

го при измерении восприимчивости) карбида вольфрама. Все порошки содержат только гексагональный (пр. гр. $P\bar{6}m2$) карбид WC с параметрами элементарной ячейки $a = 0.29060$ и $c = 0.28375$ нм, но отражения нанопорошков (рис.1b, 1c) уширены.

При анализе дифракционных отражений учитывали размерное и деформационное уширения [3] и средний размер областей когерентного рассеяния D нахо-

дили методом Вильямсона–Холла [7, 8] из зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta] / \lambda$ от вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta) / \lambda$: $D = 1 / \beta^*(2\theta)$ при $\theta = 0$. Количественный анализ уширения дифракционных отражений показал (рис.2), что в нанопорошке

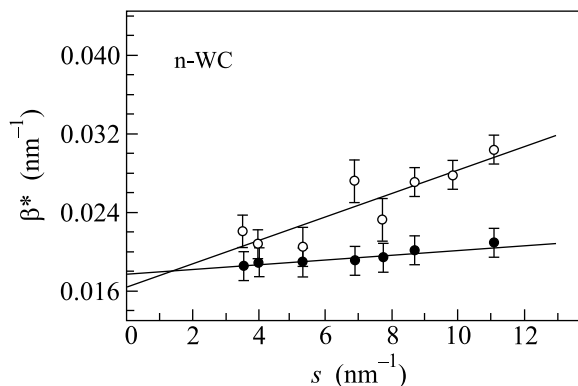


Рис.2. Оценка размера частиц D и микронапряжений ϵ в нанодисперсном карбиде n-WC по зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta] / \lambda$ дифракционных отражений от величины вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta) / \lambda$: \circ – исходный (до измерения магнитной восприимчивости χ) нанопорошок n-WC ($D = 55 \pm 10$ нм, $\epsilon = 0.03 \pm 0.005\%$), \bullet – нанопорошок, отожженный при измерении восприимчивости ($D = 55 \pm 10$ нм, $\epsilon = 0.006 \pm 0.002\%$). Средний размер D областей когерентного рассеяния в нанодисперсном карбиде n-WC после отжига при температуре 300–1200 К не изменился, а величина микронапряжений ϵ уменьшилась почти до нуля

n-WC средний размер областей когерентного рассеяния равен 55 ± 10 нм и не изменился за время отжига при измерении χ в интервале 300–1250 К; однако в результате отжига произошла релаксация микронапряжений ϵ и они уменьшились от 0.03 ± 0.005 до $0.006 \pm 0.002\%$. В крупнозернистом карбиде WC уширение дифракционных отражений отсутствует.

Измерения магнитной восприимчивости χ крупнозернистого порошка WC показали (рис.3, кривая 1), что карбид WC – слабый парамагнетик с восприимчивостью $\chi(300) \approx 0.058 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ($11.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$). Восприимчивость $\chi(T)$ карбида WC в интервале 300–1250 К не имеет особенностей и описывается характерной для паулиевского парамагнетизма функцией $\chi(T) = \chi(0) + BT^2$, где $\chi(0) \approx 0.0565 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и $B \approx 1.30 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$.

Магнитную восприимчивость карбида вольфрама WC, являющегося электронным проводником, в соответствии с [9, 10] можно представить как

$$\chi(T) = \chi_p^-(T) + \chi_d^- + \chi_{VV \text{ orb}} + \chi_p^+ + \chi_d^+ + \chi_{pC}^+ + \chi_{dC}^+, \quad (1)$$

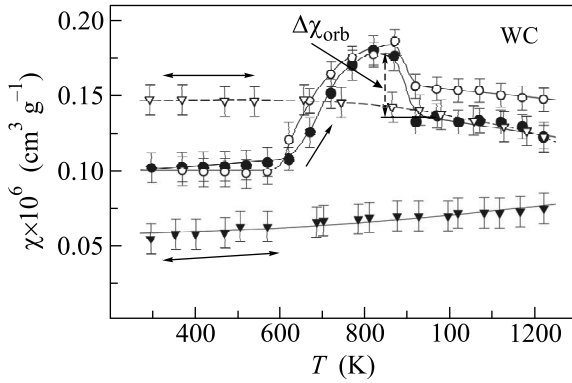


Рис. 3. Магнитная восприимчивость карбида вольфрама WC в поле с индукцией $H = 8800$ Гс: \blacktriangledown – температурная зависимость восприимчивости $\chi_{WC}(T)$ чистого крупнозернистого карбида WC; \bullet – температурная зависимость восприимчивости $\chi_{n-WC}(T)$ нанокристаллического карбида n-WC; \circ – отжиговая зависимость восприимчивости $\chi(300, T)$ карбида n-WC; ∇ – температурная зависимость восприимчивости $\chi_{n-WC}^{(ann)}(T)$ карбида n-WC, отожженного в процессе измерения восприимчивости; $\Delta\chi_{orb} \approx 0.04 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ – вклад орбитального парамагнетизма Ван-Флека в восприимчивость исходного нанокристаллического карбида n-WC. Направление изменения температуры при измерении χ показано стрелками

где χ_p^- – парамагнетизм Паули электронов проводимости; $\chi_d^- = -(m_0/m^*)^2 \chi_p^-(0)/3$ – диамагнетизм Ландау (m_0 – масса свободного электрона, m^* – эффективная масса), пропорциональный величине парамагнетизма Паули $\chi_p^-(0)$ при 0 К; $\chi_{VV orb}$ – орбитальный парамагнетизм Ван-Флека; χ_p^+ и χ_d^+ – пара- и диамагнетизм ионных остовов ($\chi_{pW}^+ \equiv 0$ и $\chi_{pC}^+ \equiv 0$; для W^{6+} и C^{4+} $\chi_{dW}^+ = -13 \cdot 10^{-6}$ и $\chi_{dC}^+ = -0.15 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$ [11], соответственно). Из всех слагаемых уравнения (1) от температуры зависит только паулиевский парамагнетизм [12]:

$$\chi_p^-(T) = 2N_A \mu_{\text{eff}}^2 N(E_F) + \frac{\pi^2 k_B^2}{3} N_A \mu_{\text{eff}}^2 \left\{ N''(E_F) - \frac{[N'(E_F)]^2}{N(E_F)} \right\} T^2, \quad (2)$$

где $N'(E_F) \equiv [dN(E)/dE]|_{E=E_F}$ и $N''(E_F) \equiv [d^2N(E)/dE^2]|_{E=E_F}$ – значения первой и второй производных плотности электронных состояний $N(E)$ по энергии при $E = E_F$, $\mu_{\text{eff}} = p\mu_B$ – эффективный магнитный момент, p – число магнетонов Бора μ_B . Из (2) ясно, что при 0 К парамагнетизм Паули $\chi_p^-(0) = 2N_A \mu_B^2 p^2 N(E_F)$ зависит только от плотности электронных состояний на уровне

Ферми $N(E_F)$, а температурный коэффициент восприимчивости равен

$$B = (\pi^2 k_B^2 N_A \mu_{\text{eff}}^2 / 3) \{ N''(E_F) - [N'(E_F)]^2 / N(E_F) \} \equiv (\pi^2 k_B^2 N_A \mu_B^2 p^2 / 3) b, \quad (3)$$

где $b = N''(E_F) - [N'(E_F)]^2 / N(E_F)$.

Согласно расчетам электронного энергетического спектра гексагонального карбида вольфрама WC [13, 14], уровень Ферми расположен вблизи минимума кривой $N(E)$; плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ невелика и составляет $0.3\text{--}0.4 \text{ эВ}^{-1}$ в расчете на элементарную ячейку. В рассчитанных кривых $N(E)$ [13, 14] карбида WC положение уровня Ферми таково, что первая производная $N'(E_F)$ отрицательна, а вторая производная $N''(E_F) > 0$, поэтому температурный коэффициент B может быть положительным или отрицательным в зависимости от конкретных значений $N(E_F)$, $N'(E_F)$ и $N''(E_F)$. Численное дифференцирование кривой $N(E)$ [13], выполненное в окрестности энергии Ферми, дало следующие значения: $N(E_F) \approx 0.33 \text{ эВ}^{-1}$, $N'(E_F) \approx -1.20 \text{ эВ}^{-2}$ и $N''(E_F) \approx 6.10 \text{ эВ}^{-3}$, откуда коэффициент $b = 1.74 \pm 0.06 \text{ эВ}^{-3}$. Это согласуется с положительным температурным коэффициентом B восприимчивости карбида WC, следующим из эксперимента.

С учетом экспериментального коэффициента $B \approx 2.55 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ и $b = 1.74 \text{ эВ}^{-3}$, из (3) получим $p = [3B/\pi^2 k_B^2 N_A \mu_B^2]^{1/2} \approx 1.36 \pm 0.06$. Для $p = 1.36$ и $N(E_F) \approx 0.33 \text{ эВ}^{-1}$ величина $\chi_p^-(0) = (39.6 \pm 2.0) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, а вклад паулиевского парамагнетизма в восприимчивость WC равен $\chi_p^-(T) = (39.6 + 2.55 \cdot 10^{-6} T^2 \pm 2.0) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Если $m^* = m_0$, то $\chi_d^- = -\chi_p^-(0)/3 = -13.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Сумма $\chi_p^-(300) + \chi_d^- + \chi_{pW}^+ + \chi_{dW}^+ + \chi_{pC}^+ + \chi_{dC}^+ = (13.4 \pm 2.0) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ в пределах ошибки расчета совпадает с измеренной восприимчивостью $\chi(300) = (11.4 \pm 1.0) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ крупнозернистого карбида WC. Это значит, что в крупнозернистом карбиде WC орбитальный парамагнитный вклад $\chi_{VV orb}$ близок к нулю.

Рассмотрим восприимчивость нанокристаллического карбида вольфрама. Измерения магнитной восприимчивости χ нанопорошка n-WC проводили следующим образом: нагрев от 300 К до температуры отжига T ; выдержка в течение 1 ч при этой температуре и измерение восприимчивости $\chi(T)$ в конце отжига; охлаждение от температуры отжига T до 300 К и измерение восприимчивости $\chi(300, T)$ при 300 К; затем нагрев до следующей температуры отжига и т.д. Шаг по температуре в среднем составлял 50 К.

Типичное изменение магнитной восприимчивости χ нанопорошка n-WC в зависимости от температуры T показано на рис.3. Восприимчивость χ нанопорошка во всей изученной области температур больше восприимчивости чистого крупнозернистого карбида WC. В отличие от гладкой зависимости $\chi(T)$ крупнозернистого карбида WC на кривой восприимчивости нанопорошка n-WC наблюдаются заметные эффекты. На температурной, $\chi(T)$, и отжиговой, $\chi(300, T)$, кривых карбида n-WC при $T = 550\text{--}600$ К начинается резкое повышение восприимчивости, достигающее максимума при $\sim 820\text{--}870$ К, затем при $870\text{--}920$ К восприимчивости $\chi(T)$ и $\chi(300, T)$ карбида n-WC заметно понижаются, а при дальнейшем росте температуры от $920\text{--}930$ до 1220 К восприимчивости $\chi(T)$ и $\chi(300, T)$ слабо уменьшаются. Восприимчивость $\chi(T)$, измеренная при температуре $T > 600$ К, оказалась меньше восприимчивости $\chi(300, T)$, измеренной при 300 К после охлаждения карбида от температуры T , а в интервале $300\text{--}600$ К восприимчивости $\chi(T)$ и $\chi(300, T)$ совпадают в пределах ошибок измерений (рис. 3). При охлаждении n-WC от 1220 до 300 К и повторном нагреве до 1200 К восприимчивость монотонно, без каких-либо особенностей изменяется по кривой 4 (рис.3).

Из дифракционных данных следует, что в процессе измерения χ размер областей когерентного рассеяния карбида n-WC практически не изменился, но микронапряжения уменьшились почти до нуля. Можно предположить, что именно релаксационный отжиг микронапряжений приводит к эффектам, наблюдаемым на восприимчивости. Связаны ли эти эффекты с изменениями магнитных свойств и электронного строения карбида вольфрама или являются примесными? Большая разница в абсолютной величине восприимчивости χ чистого крупнозернистого (кривая 1) и отожженного нанокристаллического (кривая 4) карбидов вольфрама указывает на существенный примесный парамагнитный вклад в восприимчивость отожженного карбида n-WC. Заметим, что восприимчивость исходного (до измерения χ) карбида n-WC уже при 300 К больше, чем χ крупнозернистого карбида WC.

По данным спектрального анализа, в n-WC имеются малые примеси железа и кобальта. Измерения не обнаружили зависимости восприимчивости χ исходного нанокристаллического карбида от напряженности H магнитного поля, из чего следует, что примеси Fe и Co присутствуют в исходном карбиде n-WC не в ферромагнитном состоянии. Это возможно, если указанные примеси растворены в n-WC: в этом случае они дают не ферромагнитный, а до-

полнительный парамагнитный вклад в восприимчивость. Выделение примесей в виде суперпарамагнитных частиц тоже дает парамагнитный вклад, но при $T < T_C$ (T_C – температура Кюри) этот вклад будет больше, чем вклад от того же количества растворенных примесей.

Рассмотрим качественное объяснение восприимчивости карбида n-WC. В исходном карбиде n-WC имеются микронапряжения, вызывающие появление в восприимчивости дополнительного положительного вклада $\Delta\chi_{orb}$ орбитального парамагнетизма Ван-Флека; кроме того, в матрице карбида растворены примеси Fe и Co, поэтому восприимчивость n-WC больше восприимчивости чистого крупнозернистого карбида WC. Деформационное воздействие приводит к выделению растворенных металлических примесей: например, выделение частиц Fe из раствора в меди обнаружено в работах [15, 16]. Можно предположить, что отжиг микронапряжений, который начинается в n-WC при $570\text{--}600$ К, инициирует выделение примесей Fe и Co в виде малых суперпарамагнитных частиц. С ростом температуры от 600 до $800\text{--}820$ К число и объем суперпарамагнитных частиц увеличиваются, что сопровождается подъемом восприимчивости до максимального значения. При ~ 820 К выделение суперпарамагнитных частиц заканчивается, но отжиг микронапряжений продолжается до ~ 920 К. Снижение χ в интервале $820\text{--}920$ К не является примесным эффектом, а связано непосредственно с карбидом n-WC, а именно, с уменьшением орбитального парамагнетизма $\chi_{VV_{orb}}$. Действительно, релаксация микронапряжений, происходящая при $820\text{--}920$ К, уменьшает искажения локальной симметрии атомного окружения и деформационные искажения симметричных электронных оболочек ионных остовов, что приводит к исчезновению вклада орбитального парамагнетизма $\Delta\chi_{orb} \approx 0.04 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и к снижению восприимчивости. При $T > 920$ К, когда микронапряжения в карбиде n-WC отсутствуют, понижение χ обусловлено только температурной зависимостью примесного суперпарамагнетизма.

С учетом отмеченного разность восприимчивостей $\Delta\chi(T) = (\chi_{n-WC}(T) - \Delta\chi_{orb}) - \chi_{WC}(T)$ исходного нанокристаллического карбида n-WC и крупнозернистого карбида WC в интервале $300\text{--}570$ К (кривые 2 и 1 на рис.3) соответствует парамагнитной восприимчивости $\chi_{p-imp}^{(m)}(T)$ растворенных примесей Fe и Co, т.е. $\Delta\chi(T) = \chi_{p-imp}^{(m)}(T)$. Намагниченность растворенной примеси описывается зависимостью, характерной для парамагнетиков Кюри. Переходя от намагниченности M к восприимчивости χ , парамаг-

нитный вклад примесей (на единицу массы) при температуре T в магнитном поле с индукцией H можно представить в виде

$$\chi_{p\text{-imp}}^{(m)}(T) = \sum_i \frac{n_i \mu_{\text{eff } i}}{\rho_{M_i} H} L\left(\frac{\mu_{\text{eff } i} H}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где n_i – число атомов i -й примеси в единице объема, $L(x) = [\coth(x) - 1/x]$ – функция Ланжевена, $\mu_{\text{eff } i} = p_i \mu_B$ – эффективный магнитный момент i -го примесного атома, ρ_{M_i} – плотность i -го примесного металла. Если относительное (по массе) содержание примеси равно c_i , причем $c \ll 1$, то ее относительное объемное содержание равно $c_{V i} \approx c_i \rho_{WC} / \rho_{M_i}$ и $n_i = c_{V i} N_A \rho_{M_i} / A_{M_i} = c_i N_A \rho_{WC} / A_{M_i}$ (A_{M_i} – атомный вес i -й примеси, $\rho_{WC} = 15.8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ – плотность карбида WC). Поскольку $\chi_{p\text{-imp}}^{(m)}(T) = (\chi_{n\text{-WC}}(T) - \Delta\chi_{\text{orb}}) - \chi_{WC}(T)$ и $n_i = c_i N_A \rho_{WC} / A_{M_i}$, то из (4) следует, что при 300–570 К разность восприимчивостей исходного нанокристаллического карбида n-WC и крупнозернистого карбида WC можно описать как

$$\begin{aligned} (\chi_{n\text{-WC}}(T) - \Delta\chi_{\text{orb}}) - \chi_{WC}(T) &= \frac{\rho_{WC} N_A \mu_B}{H} \times \\ &\times \left[\frac{c_{Fe} p_{Fe}}{\rho_{Fe} A_{Fe}} L\left(\frac{p_{Fe} \mu_B H}{k_B T}\right) + \frac{c_{Co} p_{Co}}{\rho_{Co} A_{Co}} L\left(\frac{p_{Co} \mu_B H}{k_B T}\right) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где $p_{Fe} = 2.22$ [17], $\rho_{Fe} = 7.86 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $A_{Fe} = 55.85$, $p_{Co} = 1.72$ [17], $\rho_{Co} = 8.9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $A_{Co} = 58.93$. Функция (5) неплохо аппроксимирует экспериментальные значения $\chi_{p\text{-imp}}^{(m)}(T)$ (рис.4а) при $c_{Fe} = (3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ ($\sim 0.003\text{--}0.004$ вес.%) и $c_{Co} = (7.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ ($\sim 0.007\text{--}0.008$ вес.%), что удовлетворительно согласуется с данными спектрального анализа.

Если скачок на зависимости $\chi(T)$ карбида n-WC при 600–820 К связан с выделением примесных суперпарамагнитных частиц, то экспериментальный вклад в восприимчивость от суперпарамагнитной фазы $\chi_{sp}^{(m)}(T)$ равен разности между восприимчивостями $\chi_{n\text{-WC}}^{(\text{ann})}(T)$ отожженного карбида n-WC (рис.3, кривая 4) и $\chi_{WC}(T)$ крупнозернистого карбида WC (рис.3, кривая 1), то есть $\chi_{sp}^{(m)}(T) = \chi_{n\text{-WC}}^{(\text{ann})}(T) - \chi_{WC}(T)$. В то же время, суперпарамагнитный вклад (в расчете на единицу массы) при температуре T в магнитном поле H имеет вид

$$\chi_{sp}^{(m)}(T) = \sum_i \frac{n_{sp i} \mu_{sp i}}{\rho_{M_i} H} L\left(\frac{\mu_{sp i} H}{k_B T}\right), \quad (6)$$

где $n_{sp i}$ – число суперпарамагнитных частиц сорта i в единице объема, L – функция Ланжевена. Если магнитный момент $\mu_{sp i}$ суперпарамагнитной частицы не зависит от температуры, то $\mu_{sp i} = V_{sp}^{(i)} M_s^{(i)}(T)$,

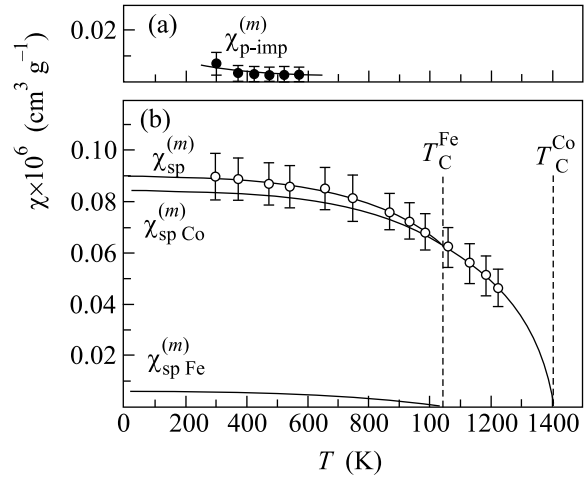


Рис.4. Температурные зависимости массовой магнитной восприимчивости χ примесных фаз железа и кобальта в нанопорошке n-WC: (а) экспериментальная магнитная восприимчивость (●) растворенных Fe и Co, $\chi_{p\text{-imp}}^{(m)}(T) = (\chi_{n\text{-WC}}(T) - \Delta\chi_{\text{orb}}) - \chi_{WC}(T)$, описывается функцией (5) при $c_{Fe} = 0.000036$ и $c_{Co} = 0.000073$; (б) экспериментальный вклад (○) суперпарамагнитных примесных фаз Fe и Co, $\chi_{sp}^{(m)}(T) \equiv \chi_{sp\text{Co}}^{(m)}(T) + \chi_{sp\text{Fe}}^{(m)}(T) = \chi_{n\text{-WC}}^{(\text{ann})}(T) - \chi_{WC}(T)$, в восприимчивость n-WC хорошо аппроксимируется функцией (7). Вертикальные штриховые линии – температуры Кюри железа и кобальта, $T_C^{\text{Fe}} = 1043 \text{ К}$ и $T_C^{\text{Co}} = 1403 \text{ К}$. Аппроксимирующие кривые показаны сплошными линиями

где $V_{sp}^{(i)}$ – объем суперпарамагнитной частицы сорта i . Намагниченность насыщения i -го ферромагнетика при температуре T определяется как

$$M_s^{(i)}(T) = M_s^{(i)}(0) \tanh\left(\frac{M_s^{(i)}(T) T_C^{(i)}}{M_s^{(i)}(0) T}\right),$$

где $M_s^{(i)}(0)$ – намагниченность насыщения при 0 К, $T_C^{(i)}$ – температура Кюри i -го ферромагнетика (для кристаллических железа и кобальта $M_s^{\text{Fe}}(0) = 1740 \text{ Гс}$, $T_C^{\text{Fe}} = 1043 \text{ К}$, $M_s^{\text{Co}}(0) = 1400 \text{ Гс}$ и $T_C^{\text{Co}} = 1403 \text{ К}$ [12, 17]).

Поскольку $\chi_{sp}^{(m)}(T) \equiv \chi_{sp\text{Co}}^{(m)}(T) + \chi_{sp\text{Fe}}^{(m)}(T) = \chi_{n\text{-WC}}^{(\text{ann})}(T) - \chi_{WC}(T)$, то с учетом (6)

$$\begin{aligned} \chi_{n\text{-WC}}^{(\text{ann})}(T) - \chi_{WC}(T) &= \\ &= \sum_i \frac{n_{sp i} V_{sp}^{(i)} M_s^{(i)}(T)}{\rho_{M_i} H} L\left(\frac{V_{sp}^{(i)} M_s^{(i)}(T) H}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (7)$$

В рассматриваемом случае суммирование в (7) ведется по двум сортам – Fe и Co. Аппроксимация экспериментальной зависимости $\chi_{n\text{-WC}}^{(\text{ann})}(T) - \chi_{WC}(T)$ функцией (7) позволила найти вклады каждой из

суперпарамагнитных фаз в примесную восприимчивость (рис.4b) и оценить объемы V_{sp}^{Fe} и V_{sp}^{Co} суперпарамагнитных частиц железа и кобальта, равные $4.0 \cdot 10^{-20}$ и $4.0 \cdot 10^{-19}$ см³, которым соответствуют линейные размеры частиц 3.4 и 7.4 нм. Число суперпарамагнитных частиц железа и кобальта в единице объема равно $n_{spCo} = (1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{13}$ и $n_{spFe} = (5.9 \pm 1.0) \cdot 10^{12}$.

Выполненные расчеты являются оценочными, так как не учитывают растворимости Fe и Co в карбиде вольфрама.

Таким образом, при температуре 300–1250 К гексагональный карбид вольфрама WC в крупнозернистом и нанокристаллическом состояниях является слабым парамагнетиком. Нанопорошок n-WC сохраняет стабильный размер частиц при отжиге в интервале температур от 300 до 1200 К, тогда как полная релаксация микронапряжений происходит при 600–900 К. Эффекты, наблюдаемые на температурной зависимости магнитной восприимчивости нанокристаллического карбида вольфрама, связаны с релаксационным отжигом микронапряжений, который приводит к уменьшению вклада орбитального парамагнетизма в восприимчивость карбида n-WC и инициирует выделение примесных железа и кобальта в виде суперпарамагнитных частиц. Непосредственного влияния малого размера частиц нанокристаллического карбида вольфрама на его магнитную восприимчивость не обнаружено.

Авторы признательны В. А. Молдаверу за помощь в синтезе нанопорошка n-WC и А. А. Ремпелью за полезное обсуждение. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 03-03-32031а).

1. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Eds. A. S. Edelstein, R. C. Cammarata. Baltimore, The Johns Hopkins University, 1998.
2. H. Gleiter, *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
3. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*, Cambridge, Cambridge Intern. Science Publ., 2004.
4. А. И. Гусев, УФН **168**, 55 (1998).
5. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нанокристаллические материалы*, М.: Физматлит, 2000.
6. W. Klemm and W. Schüth, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **201**, 24 (1931).
7. W. H. Hall, *Proc. Phys. Soc. London A* **62**, 741 (1949).
8. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metal.* **1**, 22 (1953).
9. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. A. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Non-stoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin – Heidelberg – New York – London, Springer, 2001.
10. А. И. Гусев, С. З. Назарова, УФН **175**, 681 (2005).
11. P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2nd ed., New York, Interscience Publ., 1956.
12. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, М.: Наука, 1971.
13. L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **30**, 1731 (1984).
14. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **38**, 9483 (1988).
15. G. Tammann and W. Oelsen, *Ztschr. Anorg. Chemie* **186**, 257 (1930).
16. A. A. Rempel, S. Z. Nazarova, and A. I. Gusev, *J. Nanoparticle Research* **1**, 485 (1999).
17. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., New York – Chichester – Brisbane, Wiley & Sons, 1996.