

АТОМНО-ВАКАНСИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КАРБИДА ГАФНИЯ

А.И.Гусев¹⁾, А.Н.Зырянова

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН
620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 11 января 1999 г.

Представлены экспериментальные результаты по магнитной восприимчивости нестехиометрического карбida гафния HfC_y ($0.6 < y < 1.0$). На температурных зависимостях магнитной восприимчивости карбидов $HfC_{0.71}$, $HfC_{0.78}$ и $HfC_{0.83}$ в области температур 870–930 К обнаружены аномалии, связанные с формированием в их неметаллической подрешетке сверхструктурного ближнего порядка. Показано, что ближний порядок в карбидах $HfC_{0.71}$ и $HfC_{0.78}$ соответствует упорядоченной фазе Hf_3C_2 , а в карбиде $HfC_{0.83}$ – упорядоченной фазе Hf_6C_5 . Обнаружено, что карбид $HfC_{0.78}$ в интервале температур 910–980 К имеет нулевую магнитную восприимчивость.

PACS: 64.70.Kb, 75.20.-g

Карбид гафния HfC_y ($HfC_y \square_{1-y}$) имеет структуру типа B1 и обладает широкой областью гомогенности $0.6 \leq y \leq 1.0$ [1], в пределах которой в его неметаллической подрешетке может содержаться до 40 ат.% структурных вакансий \square . Карбид гафния входит в группу сильно нестехиометрических соединений, чьей характерной особенностью является образование большого числа разнообразных упорядоченных фаз [1,2]. Атомно-вакансионное упорядочение нестехиометрических карбидов MC_y ($MC_y \square_{1-y}$) заметно влияет на их теплоемкость, сверхпроводимость, магнитные и электроkinетические свойства. К настоящему времени эффекты упорядочения обнаружены на структуре и свойствах всех кубических нестехиометрических карбидов (TiC_y , ZrC_y , VC_y , NbC_y , TaC_y), за исключением карбida гафния HfC_y . Даже в недавнем обзоре [2], посвященном исключительно эффектам упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения, карбид гафния упоминается только в связи с теоретическими расчетами переходов беспорядок – порядок.

Действительно, карбид HfC_y систематически никогда не исследовался и о его электронном и кристаллическом строении, о зависимостях его свойств от состава и температуры либо ничего не известно, либо имеются разрозненные данные 30–40-летней давности. Каких-либо экспериментальных данных об упорядочении HfC_y в литературе нет.

Отсутствие экспериментальных доказательств упорядочения HfC_y связано с практической невозможностью прямого изучения структуры его упорядоченных фаз дифракционными методами: в рентгеновском эксперименте относительная интенсивность возможных сверхструктурных отражений очень мала из-за большого различия амплитуд рассеяния атомами Hf и C, а в случае дифракции нейтронов поглощение последних массивными ядрами гафния очень велико, вследствие чего

¹⁾ e-mail: gusev@chem.ural.ru и/или gusev@ihim.uran.ru

общая интенсивность дифракционного спектра низка и сверхструктурные рефлексы невозможна наблюдать. ЯМР для исследования распределения атомов в решетке HfC_y неприменим, так как наиболее распространенные изотопы ^{180}Hf , ^{176}Hf и ^{174}Hf и ^{12}C имеют ядра с нулевым спином.

Между тем теоретические расчеты [3] показывают, что неупорядоченное состояние карбида HfC_y термодинамически равновесно только при температуре выше 800 К, а при более низкой температуре должны существовать упорядоченные фазы Hf_3C_2 и Hf_6C_5 .

В связи с невозможностью прямого исследования упорядочения нестехиометрического карбида HfC_y структурными методами, в данной работе переходы беспорядок – порядок изучены косвенным методом с помощью магнитной восприимчивости.

Для исследования использованы образцы неупорядоченного карбида HfC_y с разным содержанием углерода ($y = 0.62, 0.71, 0.78, 0.80, 0.83, 0.87, 0.90, 0.96$), полученные твердофазным вакуумным синтезом при 2200 К с последующей закалкой от 2200 до 300 К со скоростью 2000 К/мин. Все образцы были гомогенны и содержали одну фазу со структурой $B1$. Восприимчивость измеряли на высокочувствительных магнитных весах, предназначенных для изучения слабых пара- и диамагнетиков, в полях напряженностью 7.2, 8.05 и 8.8 кЭ в интервале температур 300–1250 К в вакууме не хуже 0.001 Па. Чувствительность магнитных весов не ниже $2 \cdot 10^{-10}$ э.м.е./г. Восприимчивость исследованных образцов карбида гафния не зависела от напряженности магнитного поля, что указывает на отсутствие в них ферромагнитных примесей. Относительная ошибка измерений не превышала 3%. Измерения проводили с выдержкой 1.5–2.0 ч при каждой температуре до установления постоянного значения χ , не меняющегося со временем.

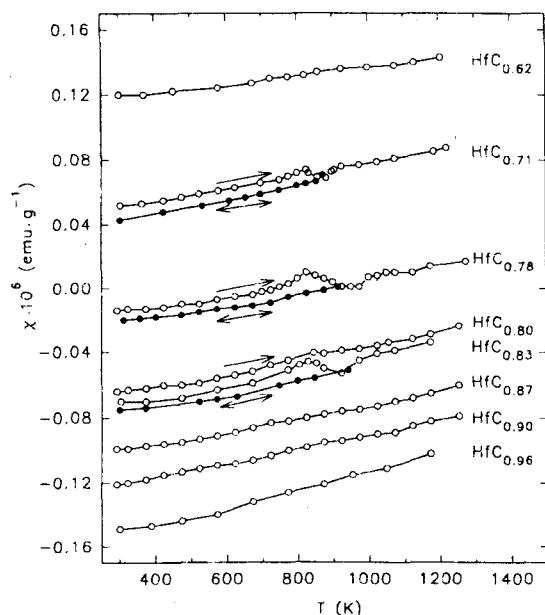


Рис.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ нестехиометрического карбида гафния HfC_y в неупорядоченном (○) и упорядоченном (●) состояниях

Исследование зависимостей $\chi(T)$ показало, что с повышением температуры восприимчивость карбидов $\text{HfC}_{0.62}$, $\text{HfC}_{0.80}$, $\text{HfC}_{0.87}$, $\text{HfC}_{0.90}$, $\text{HfC}_{0.96}$ нелинейно растет

без каких-либо эффектов, свидетельствующих о фазовых превращениях. На зависимостях $\chi(T)$ карбидов $HfC_{0.71}$, $HfC_{0.78}$ и $HfC_{0.83}$ наблюдается аномальное понижение χ при 835–860 К, а затем вновь рост χ при последующем повышении температуры (рис.1). Согласно расчету [3], в карбиде гафния возможно образование упорядоченных фаз Hf_3C_2 и Hf_6C_5 , для которых температуры перехода T_{trans} , в зависимости от состава неупорядоченного карбida, составляют 600–800 К. Можно предположить, что наблюданное аномальное падение восприимчивости карбida гафния, а затем ее рост связаны с происходящими во время измерения упорядочением и последующим разупорядочением.

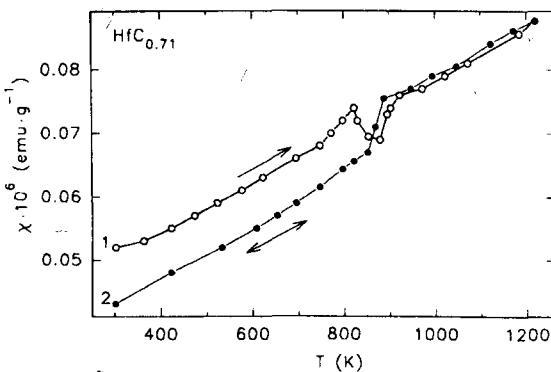


Рис.2. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость χ карбida $HfC_{0.71}$: (○) изменение χ неупорядоченного карбida $HfC_{0.71}$ при нагреве, неравновесном необратимом переходе беспорядок – порядок при 835–860 К и равновесном переходе порядок – беспорядок при 890–910 К; (●) изменение χ карбida $HfC_{0.71}$ при охлаждении и равновесном переходе беспорядок – порядок при температуре $900 \geq T_{trans} \geq 890$ К

Изменение восприимчивости при повышении и понижении температуры, типичное для образцов карбida HfC_y с аномальным поведением χ , детально показано на рис.2. При увеличении температуры до 820–835 К восприимчивость неупорядоченного карбida $HfC_{0.71}$ монотонно увеличивается, затем скачком уменьшается при $835 < T < 860$ К вследствие неравновесного перехода беспорядок – порядок, быстро растет при 900–950 К, что соответствует переходу из равновесного упорядоченного состояния в равновесное неупорядоченное, и снова медленно увеличивается при $T > 950$ –970 К (рис.2, кривая 1). При понижении температуры от 1250 К до 900 К восприимчивость уменьшается монотонно, в области 900–870 К восприимчивость χ понижается скачком вследствие перехода из равновесного неупорядоченного в равновесное упорядоченное состояние; при дальнейшем охлаждении χ уменьшается. Прямая и обратная зависимости $\chi(T)$ практически совпадают при $T > 900$ К, а при $T < 870$ –900 К обратная зависимость $\chi(T)$ (рис.2, кривая 2) лежит ниже зависимости $\chi(T)$ при нагреве (рис.2, кривая 1). Таким образом, восприимчивость упорядоченного карбida гафния меньше, чем χ неупорядоченного карбida при той же температуре. При последующем термоциклировании восприимчивость изменяется по кривой 2 (рис.1). Скачкообразное изменение χ при 870–900 К соответствует равновесным фазовым переходам порядок – беспорядок (при нагреве) или беспорядок – порядок (при охлаждении). Наличие небольшого гистерезиса в области превращения позволяет считать, что упорядочение в HfC_y является фазовым переходом первого рода. Зависимости $\chi(T)$ карбидов $HfC_{0.78}$ и $HfC_{0.83}$ подобны зависимостям $\chi(T)$ карбida $HfC_{0.71}$. Необходимо отметить такой интересный экспериментальный результат как нулевая восприимчивость карбida $HfC_{0.78}$, сохраняющаяся в интервале от 910 до 980 К (рис.1).

Каковы причины понижения магнитной восприимчивости карбидов HfC_{0.71}, HfC_{0.78} и HfC_{0.83} при упорядочении? Измеряемая восприимчивость нестехиометрических карбидов представляет собой сумму пара- и диамагнетизма атомных остовов, парамагнетизма Паули χ_p^- и диамагнетизма Ландау $\chi_d^- = -(m_0/m^*)^2 \chi_p^-(0)/3$ электронов проводимости (m_0 – масса свободного электрона; m^* – эффективная масса), а также орбитального парамагнетизма Ван-Флека χ_{orb} . Из всех слагаемых от температуры зависит только паулиевский парамагнетизм $\chi_p^-(T) = \chi_p^-(0) + bT^2$, где $\chi_p^-(0) \sim N(E_F)$ и $b \sim \partial^2 N(E_F)/\partial E^2$ [4], который обуславливает экспериментально наблюдаемую температурную зависимость восприимчивости $\chi(y, T) = a(y) + b(y)T^2$ в интервале от 300 К до начала перехода порядок – беспорядок.

Падение χ при упорядочении возможно, если $m_{ord}^* < m_{disord}^*$ или $N(E_F)_{ord} < N(E_F)_{disord}$. Однако анализ эффектов упорядочения на восприимчивости карбидов NbC_y и TaC_y [2] показал, что изменение эффективной массы и снижение плотности электронных состояний на уровне Ферми при упорядочении слишком малы для объяснения наблюдаемого понижения χ . С учетом этого наиболее вероятной причиной снижения восприимчивости может быть изменение вклада орбитального парамагнетизма, связанное с формированием сверхструктурного ближнего порядка [2,5], который всегда возникает при упорядочении.

Магнитная восприимчивость нестехиометрических карбидов с базисной структурой типа *B1* в основном определяется электронной подсистемой металлических атомов. Симметрия ближайшего окружения металлических атомов в упорядоченном карбиде выше, чем в неупорядоченном, поэтому вклад орбитального парамагнетизма Ван-Флека в восприимчивость упорядоченного карбида по величине меньше, чем аналогичный вклад в χ неупорядоченного карбида. Влияние симметрии ближайшего окружения на величину χ подтверждается расчетом параметров ближнего порядка из экспериментальных данных по магнитной восприимчивости по методике, описанной в [2].

Кристаллическую решетку нестехиометрического карбида можно представить как совокупность кластеров в форме многогранников Дирихле – Вороного (искаженных ромбододекаэдров в случае структуры типа *B1*), включающих в себя атом металла, расположенный в центре, и шесть заполненных или вакантных узлов неметаллической подрешетки. Такие кластеры заполняют весь объем кристалла и учитывают все узлы кристаллической решетки. Вероятность $P_i(y)$ кластера в неупорядоченном карбиде зависит только от состава карбида, y , и определяется биномиальным распределением. Если восприимчивость $\chi(y, T) = a(y) + b(y)T^2$ неупорядоченного карбида выразить через восприимчивости $\chi_i = a_i + b_i T^2$ отдельных кластеров как $\chi(y, T) = \sum \chi_i(T) \lambda_i P_i(y)$, то, зная вероятности $P_i(y)$ и экспериментальные коэффициенты $a(y)$ и $b(y)$ для нескольких неупорядоченных карбидов с разным содержанием углерода, можно рассчитать коэффициенты a_i и b_i для каждого кластера (λ_i – мультиплетность *i*-конфигурации кластера). Затем, используя экспериментальные коэффициенты $a(y)$ и $b(y)$ для упорядоченного карбида, найденные значения a_i и b_i , а также условия нормировки $\sum \lambda_i P_i(y) = 1$ и $\sum \ell_i \lambda_i P_i(y) = y$ (ℓ_i – доля узлов кластера с *i*-конфигурацией, занятых атомами углерода), вычисляем вероятности кластеров $P_i^{ord}(y)$ в упорядоченном карбиде. Параметры ближнего порядка α_1 и α_2 для первой и второй координационных сфер подрешетки углерода находим по формуле

$$\alpha_j = 1 - (P_{C-\square}^{ord(j)}) / (P_{C-\square}^{bin}), \quad (1)$$

где $P_{\text{C}-\square}^{\text{bin}} = \lambda_{\text{C}-\square} y(1-y)$ – соответствующая неупорядоченному состоянию карбida MC_y и зависящая только от его состава биномиальная вероятность образования пар углерод – вакансия $\text{C}-\square$ ($\lambda_{\text{C}-\square} = 2$). Вероятности образования пар $\text{C}-\square$ в любой j -й координационной сфере неметаллической подрешетки упорядоченного соединения определяем как

$$P_{\text{C}-\square}^{\text{ord}(j)} = \sum_i n_i^{(j)} \lambda_i P_i^{\text{ord}}(y), \quad (2)$$

где $n_i^{(j)}$ – относительная доля пар $\text{C}-\square$ в j -й координационной сфере кластера, имеющего i -конфигурацию.

Сравнение рассчитанных значений α_1 и α_2 с теоретическими параметрами ближнего порядка [5] для всех сверхструктур, которые могут возникать в карбидах, позволяет высказать предположения о типе и симметрии упорядоченных фаз карбida гафния HfC_y .

В карбидах $\text{HfC}_{0.71}$ и $\text{HfC}_{0.78}$ параметры $-0.21 < \alpha_1 < -0.13$ и $\alpha_2 \approx 0$. Такое сочетание α_1 и α_2 возможно только для упорядоченной фазы типа M_3C_2 с орторомбической (пр.гр. $I\bar{m}mm$) или моноклинной (пр.гр. $P2$) структурами. Для карбida MC_y , состав которого отличается от стехиометрического состава упорядоченной фазы ($y \neq y_{st}$), предельное значение параметра сверхструктурного ближнего порядка в j -й координационной сфере [5] можно найти по формулам:

$$\alpha_j(y, \eta_{max}) = \alpha_j(y_{st}, \eta_{max}) \{ [y_{st}(1-y)]/[y(1-y_{st})] \} \text{ при } 1 \geq y \geq y_{st}, \quad (3)$$

$$\alpha_j(y, \eta_{max}) = \alpha_j(y_{st}, \eta_{max}) \{ [y(1-y_{st})]/[y_{st}(1-y)] \} \text{ при } y_{st} \geq y \geq 0. \quad (4)$$

Для карбидов $\text{HfC}_{0.71}$ и $\text{HfC}_{0.78}$ при образовании сверхструктуры M_3C_2 ($y_{st} = 2/3$) максимальная возможная величина параметра дальнего порядка η_{max} равна 0.87 и 0.66, соответственно, а предельные значения параметров сверхструктурного ближнего порядка равны $\alpha_1 = -0.204$ и $\alpha_2 = 0$ для $\text{HfC}_{0.71}$ и $\alpha_1 = -0.141$ и $\alpha_2 = 0$ для $\text{HfC}_{0.78}$. Сравнение с ними параметров α_1 и α_2 , рассчитанных из данных по χ , показывает, что степень дальнего порядка в карбиде $\text{HfC}_{0.71}$ близка к максимальной, а в $\text{HfC}_{0.78}$ несколько ниже максимальной.

В карбиде $\text{HfC}_{0.83}$ параметры $\alpha_1 = -0.079$ и $\alpha_2 = -0.023$. Соотношение $0 > \alpha_2 > \alpha_1$ возможно лишь при образовании сверхструктур типа M_6C_5 ($y_{st} = 2/3$). В карбиде $\text{HfC}_{0.83}$ с максимальной степенью порядка ($\eta_{max} = 0.995$) параметры $\alpha_1 = \alpha_2 = -0.195$. Параметры α_1 и α_2 , найденные из данных по χ , далеки от этих величин, поэтому степень упорядочения карбida $\text{HfC}_{0.83}$ заметно меньше максимальной.

Отсутствие каких-либо особенностей на зависимости $\chi(T)$ карбida $\text{HfC}_{0.80}$ (рис.1) означает, по-видимому, что этот карбид по составу лежит на границе областей существования упорядоченных фаз Hf_3C_2 и Hf_6C_5 и потому не испытывает упорядочения. Для формирования возможного ближнего или дальнего порядка порошок карбida $\text{HfC}_{0.80}$ был дополнительно отожжен при 750 К в течение 20 ч и изучен методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-200C. На электронограммах отдельных зерен карбida $\text{HfC}_{0.80}$ наблюдались только системы точечных отражений от плоскостей обратной решетки кубической фазы HfC_y , тогда как при наличии ближнего порядка должны были появиться периодические диффузные эффекты, соответствующие сложной фигуре в виде усеченного октаэдра [6]. Заметим, что на электронограммах $\text{HfC}_{0.80}$ каких-либо признаков диффузных эффектов не было как в присутствии, так и в отсутствие неупругого рассеяния в виде

Кикучи-линий. Таким образом, электронография подтвердила отсутствие ближнего и дальнего порядков в распределении вакансий в карбиде $\text{HfC}_{0.80}$.

Из анализа данных по χ и оценки параметров ближнего порядка следует, что фаза типа Hf_3C_2 образуется в области составов от HfC_y ($0.62 < y < 0.71$) до $\text{HfC}_{0.78}$, тогда как область существования фазы Hf_6C_5 не шире, чем $0.80 < y < 0.87$. Температуры равновесного перехода беспорядок – порядок $\text{HfC}_y - \text{Hf}_3\text{C}_2$ для карбидов $\text{HfC}_{0.71}$ и $\text{HfC}_{0.78}$ равны 870–890 и 970–1000 К (рис.1, 2) – это примерно на 100–110 и 220–230 К выше, чем рассчитанные [3] температуры перехода беспорядок – порядок для $\text{HfC}_{0.71}$ и $\text{HfC}_{0.78}$.

В целом исследование магнитной восприимчивости обнаружило эффекты, характерные для переходов беспорядок – порядок и указывающие на упорядочение нестехиометрического карбида HfC_y при температуре ниже 1000 К. Расчет параметров ближнего порядка косвенно подтверждает образование сверхструктур Hf_3C_2 и Hf_6C_5 . Судя по полученным данным, основной упорядоченной фазой карбида гафния является Hf_3C_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты #95-02-03549а и #98-03-32856а).

-
1. А.И.Гусев, А.А.Ремпель, *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях*, М.: Наука, 1988.
 2. А.А.Ремпель, УФН **166**, 33 (1996).
 3. A.I.Gusev and A.A.Rempel, J. Phys. Chem. Solids **55**, 299 (1994); Phys. Stat. Sol. (a) **163**, 273 (1997).
 4. С.В.Вонсовский, *Магнетизм*, М.: Наука, 1971.
 5. A.A.Rempel and A.I.Gusev, Phys. Stat. Sol. (b) **160**, 389 (1990).
 6. J.Billingham, P.S.Bell, and M.H.Lewis, Acta Crystallogr. **A28**, 602 (1972).