

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Магнитная восприимчивость нестехиометрических соединений переходных d-металлов

А.И. Гусев, С.З. Назарова

*Обобщены результаты исследований магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений переходных d-металлов IV и V групп. Показано, что изменение восприимчивости карбидов переходных металлов при отклонении от стехиометрии связано с особенностями энергетического электронного спектра этих соединений. Непосредственной причиной понижения восприимчивости нестехиометрических карбидов при атомно-вакансационном упорядочении является изменение вклада орбитального парамагнетизма, обусловленное формированием ближнего порядка. Обсуждены возможности применения магнитной восприимчивости для оценки параметров ближнего и дальнего порядка и типа сверхструктур в нестехиометрических соединениях.*

PACS numbers: 61.66.Fn, 61.72.Ji, 75.50.Dd

## Содержание

1. Введение (681).
  2. Магнитная восприимчивость сильно нестехиометрических соединений (686).
  3. Эффекты упорядочения на магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений (688).
  4. Влияние нестехиометрии на магнитную восприимчивость карбидов и нитридов (694).
  5. Ближний и дальний порядок (696).
  6. Магнитная восприимчивость нестехиометрического монооксида титана (699).
  7. Заключение (701).
- Список литературы (702).

## 1. Введение

Кубические (со структурой  $B1$ ) карбиды, нитриды и оксиды  $MX_y$  ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}; X = \text{C}, \text{N}, \text{O}$ ) входят в группу сильно нестехиометрических соединений [1, 2]. Кубические карбиды  $MC_y$  и нитриды  $MN_y$  ( $y < 1$ ) таких переходных металлов, как Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, обладают высокой электронной проводимостью, большой теплопроводностью, являются парамагнетиками, т.е. сохраняют некоторые свойства, характерные для металлов. В меньшей степени это относится к кубическим монооксидам  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$ . В монооксиде титана проводимость в области гомогенности кубической фазы

меняется от электронной, типичной для металлов, до электронно-дырочной, характерной для полупроводников, а монооксид ванадия независимо от состава является полупроводником. Образование карбидов, нитридов и оксидов со структурой  $B1$  сопровождается изменением не только кристаллической структуры металла (гексагональная плотноупакованная (ГПУ) решетка Ti, Zr, Hf и объемноцентрированная решетка V, Nb, Ta меняются на гранецентрированную кубическую (ГЦК) металлическую подрешетку в карбидах), но и существенным изменением электронного энергетического спектра и общим уменьшением электронной плотности. Особенностью кристаллической структуры нестехиометрических соединений со структурой  $B1$  является размещение неметаллических атомов внедрения (C, N, O) в октаэдрических междуузлиях ГЦК-металлической подрешетки, причем атомы внедрения могут занимать как все междуузлия, так и их часть. Концентрация незаполненных междуузлий (структурных вакансий  $\square$ ) может изменяться в широких пределах от 0 до 30–50 ат.%, обуславливая высокую нестехиометрию кубических соединений  $MX_y$  и наличие у них широких областей гомогенности [1, 2].

Высокая концентрация структурных вакансий — наиболее важное свойство сильно нестехиометрических карбидов. В зависимости от внешних условий атомы углерода и структурные вакансии могут быть распределены по узлам неметаллической подрешетки статистически (неупорядоченно) или же с определенной степенью ближнего или дальнего порядка. Неупорядоченное распределение термодинамически равновесно при высокой (более 1300–1400 K) температуре, а при низкой температуре равновесно упорядоченное распределение. Вместе с тем неупорядоченное состояние можно легко сохранить при низкой температуре в результате закалки нестехиометрических карбидов от высокой температуры. При

**А.И. Гусев, С.З. Назарова.** Институт химии твердого тела УрО РАН, 620219 Екатеринбург, ул. Первомайская 91, Российской Федерации  
Тел. (343) 374-73-05. Факс (343) 374-44-95  
E-mail: gusev@ihim.uran.ru

Статья поступила 8 октября 2004 г.,  
после доработки 15 декабря 2004 г.

температуре 300 К неупорядоченное состояние сильно нестехиометрических карбидов вполне устойчиво и может существовать неопределенно долго как метастабильное состояние. Влияние концентрации и характера распределения вакансий на структуру и свойства нестехиометрических соединений весьма велико [1, 2].

Установление зависимости свойств нестехиометрических соединений не только от состава, но и от степени порядка в распределении атомов и вакансий в кристаллической решетке дает дополнительные возможности для направленного синтеза материалов с заданными тонко регулируемыми свойствами и открывает новые области их практического применения.

Длительное время для определения положения атомов внедрения в решетку нестехиометрических соединений использовались в основном различные методы рентгеноструктурного анализа. Однако малые амплитуды рассеяния рентгеновского излучения атомами внедрения в сравнении с амплитудами рассеяния атомами металла не всегда позволяют определить положение межузельных атомов на основании анализа интенсивности дифракционных линий. Развитие экспериментальной техники и, в особенности применение дифракции нейтронов для исследования кристаллической структуры нестехиометрических соединений, позволило обнаружить, что в них при определенных условиях наблюдается упорядоченное распределение атомов внедрения. Структурная нейtronография — один из наиболее информативных методов исследования нестехиометрических соединений, так как интенсивность рассеяния нейтронов на ядрах легких атомов сравнима с интенсивностью рассеяния ядрами атомов переходных металлов. Упорядочение атомов внедрения в этих соединениях удалось обнаружить и таким дифракционным методом, как электронная дифракция.

Но изучение структуры упорядоченных нестехиометрических карбидов дифракционными методами не всегда возможно. Например, в случае карбидов тантала и гафния в рентгеновском эксперименте относительная интенсивность сверхструктурных отражений очень мала из-за большого различия амплитуд рассеяния атомами металла, с одной стороны, и атомами углерода, с другой стороны. Дифракция нейтронов в карбидах  $TaC_y$  и  $HfC_y$  тоже мало информативна, так как из-за очень большого поглощения нейтронов массивными ядрами металлов общая интенсивность дифракционного спектра низка и сверхструктурные рефлексы или малоугловые эффекты ближнего порядка практически нельзя наблюдать.

Традиционным методом изучения структуры и ближнего порядка является ЯМР-спектроскопия. Однако возможности ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для исследования распределения атомов в кристаллической решетке карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов также ограничены. Принципиально возможны и практически осуществлены ЯМР-исследования карбидов  $VC_y$  и  $NbC_y$ , так как ядра наиболее распространенных изотопов  $^{51}V$  и  $^{93}Nb$  обладают магнитным моментом. ЯМР-исследования соединений тантала на ядрах  $^{181}Ta$  до сих пор не проводились. Использование ЯМР для изучения нестехиометрических карбидов  $TiC_y$ ,  $ZrC_y$  и  $HfC_y$  практически невозможно, так как наиболее распространенные изотопы  $^{48}Ti$ ,  $^{46}Ti$ ,  $^{92}Zr$ ,  $^{94}Zr$ ,  $^{180}Hf$ ,  $^{176}Hf$ ,  $^{174}Hf$  имеют ядра с нулевым спином, не обладающим магнитным моментом. Применение ЯМР в прин-

ципе возможно при использовании изотопов  $^{49}Ti$ ,  $^{91}Zr$ ,  $^{179}Hf$ , но нам такие работы не известны. Наконец, ЯМР-изучение структуры нестехиометрических карбидов можно осуществить на ядрах изотопа  $^{13}C$  со спином 1/2, но пока такие исследования карбидов тоже отсутствуют. Исследования магнитного резонанса ядер  $^{14}N$  в нестехиометрических нитридах до сих пор не проводились.

Поскольку применение прямых структурных методов для исследования строения неупорядоченных и упорядоченных нестехиометрических карбидов, нитридов и оксидов не всегда возможно, группой отечественных авторов (А.А. Ремпель, В.Н. Липатников, С.З. Назарова и др.) впервые был предложен и практически реализован косвенный метод изучения ближнего и дальнего порядка с помощью измерения магнитной восприимчивости.

Магнитная восприимчивость — одно из немногих свойств кристаллического вещества, которое определяется только электронной подсистемой и не зависит от энергетического спектра фононов. Поэтому изучение восприимчивости упорядоченной и неупорядоченной фаз нестехиометрических соединений дает возможность судить не только о степени порядка, но также об изменении электронного строения при отклонении от стехиометрии и при образовании сверхструктур.

В литературе до последнего времени не было обзорных работ не только по использованию магнитной восприимчивости для изучения структуры нестехиометрических соединений в состояниях с разной степенью порядка, но даже и по влиянию нестехиометрии на восприимчивость этих соединений. Для этого имеются объективные причины. Первая и, по-видимому, основная из них — сложность синтеза таких соединений с хорошей аттестацией по составу и структуре. Отсутствие доступных объектов исследования привело к недостатку научной информации о них. Только в последние 25–30 лет XX века несколькими исследовательскими группами в СССР, Франции, Англии, Австрии, Японии и США был достигнут существенный прогресс в изучении и понимании структуры сильно нестехиометрических соединений. Эти результаты обобщены в монографии [1] и в обзора [3, 4] по фазовым равновесиям в системах с нестехиометрией и атомно-вакансационным упорядочением. Что касается магнитной восприимчивости рассматриваемых соединений, то для карбидов ниобия  $NbC_y$  и тантала  $TaC_y$  влияние на нее нестехиометрии и упорядочения было кратко рассмотрено в обзоре [5], посвященном эффектам атомно-вакансационного упорядочения на различных свойствах нестехиометрических карбидов. Возможности применения температурных измерений магнитной восприимчивости для анализа ближнего порядка в нестехиометрических карбидах обсуждались также в работе [6]. Магнитная восприимчивость переходных металлов в связи с их электронным строением была проанализирована в обзоре [7].

Поскольку магнитная восприимчивость  $\chi$  сильно нестехиометрических соединений в большой степени подобна восприимчивости переходных металлов, очень кратко рассмотрим особенности восприимчивости этих металлов.

На рисунке 1 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  титана, циркония, гафния, ванадия, ниobia и тантала, образующих сильно нестехиометрические карбиды  $MC_y$  с кубической структурой  $B1$ . Как видно, результаты разных авторов [8–16]

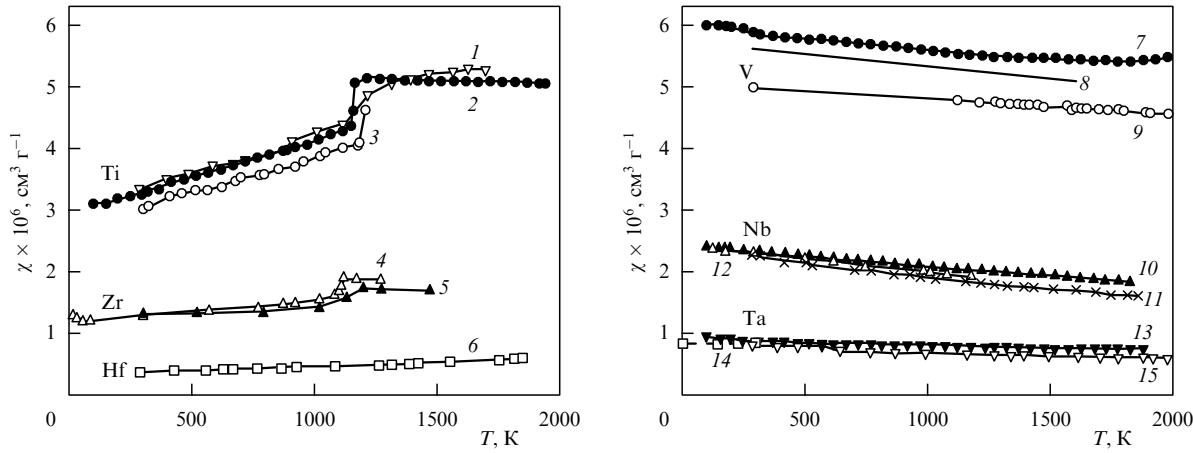


Рис. 1. Магнитная восприимчивость переходных d-металлов групп IV и V: Ti — 1 [8], 2 [9], 3 [10]; Zr — 4 [11], 5 [12]; Hf — 6 [8]; V — 7 [9], 8 [12], 9 [13]; Nb — 10 [14], 11 [8], 12 [15]; Ta — 13 [14], 14 [16], 15 [8].

удовлетворительно согласуются между собой. В каждом периоде как массовая (в расчете на 1 г), так и атомная (в расчете на 1 г-атом) восприимчивости металлов с нечетным числом  $(n+1)s$ - и  $nd$ -электронов (V, Nb и Ta с пятью s- и d-электронами) больше восприимчивостей металлов с четным числом s- и d-электронов (Ti, Zr, Hf с четырьмя s- и d-электронами), т.е.  $\chi_V > \chi_{\text{Ti}}$ ,  $\chi_{\text{Nb}} > \chi_{\text{Zr}}$ ,  $\chi_{\text{Ta}} > \chi_{\text{Hf}}$ . В каждой группе массовая и атомная восприимчивости уменьшаются с увеличением числа электронов заполненных электронных оболочек (ионного остова):  $\chi_{\text{Ti}} > \chi_{\text{Zr}} > \chi_{\text{Hf}}$ ,  $\chi_V > \chi_{\text{Nb}} > \chi_{\text{Ta}}$ . С увеличением температуры магнитная восприимчивость  $\chi$  титана, циркония и гафния растет, а  $\chi$  ванадия, ниobia и тантала уменьшается (см. рис. 1); скачок восприимчивости Ti, Zr и Hf при  $\sim 1150$  К связан с полиморфным фазовым переходом металлов из ГПУ-структуры в объемноцентрированную кубическую (ОЦК) структуру.

Величина и поведение магнитной восприимчивости рассматриваемых металлов определяются их зонной структурой, — в первую очередь, положением и плотностью электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . В переходных металлах благодаря близости энергий  $nd$ - и  $(n+1)s$ -уровней незаполненные s- и d-полосы перекрываются, причем плотность состояний в d-полосе значительно больше, чем в s-полосе, а уровень Ферми расположен ниже верхней границы d-полосы. Это обуславливает достаточно большую величину  $N(E_F)$  и, как следствие, более высокую магнитную восприимчивость переходных металлов в сравнении с магнитной восприимчивостью нормальных металлов. Действительно, существенный положительный вклад в восприимчивость обусловлен парамагнетизмом Паули электронов проводимости, который пропорционален плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ ,

$$\chi_p^- = 2\mu_B^2 N(E_F), \quad (1)$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора. В свою очередь, величина плотности состояний на уровне Ферми с учетом ее перенормировки вследствие электрон-фононного взаимодействия пропорциональна коэффициенту электронной теплоемкости  $\gamma$ , т.е.

$$N(E_F) = \frac{3\gamma}{\pi^2 k_B^2 N_A (1 + \lambda)}, \quad (2)$$

где  $\lambda$  — константа электрон-фононного взаимодействия,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро. В таблице 1 для Ti, Zr, Hf, V, Nb и Ta приведены значения  $\gamma$  и  $\lambda$  по данным работ [7, 17–31], а также величины плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ , определенные из электронной теплоемкости [31–35] и полученные в зонном расчете [33]. В металлах V группы уровень Ферми расположен вблизи максимума кривой плотности состояний  $N(E)$ , а в металлах IV группы — вблизи минимума, поэтому, как видно из табл. 1, в металлах V группы плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  больше плотности электронных состояний в металлах IV группы. Вследствие этого магнитная восприимчивость в каждом периоде растет при переходе от металла IV группы к металлу V группы. Форма кривой плотности состояний и положение уровня Ферми в ней определяют и знак температурного коэффициента восприимчивости  $d\chi/dT$ : вблизи максимума и минимума кривой плотности состояний знак коэффициента  $d\chi/dT$  совпадает со знаком второй производной  $(d^2 N(E)/dE^2)_{E=E_F}$  от плотности состояний по энергии при  $E = E_F$ . В металлах IV группы уровень Ферми расположен вблизи минимума плотности состояний, где  $(d^2 N(E)/dE^2)_{E=E_F} > 0$ , а в металлах V группы — вблизи максимума, где  $(d^2 N(E)/dE^2)_{E=E_F} < 0$ , в соответствии с чем коэффициент  $d\chi/dT$  титана, циркония и гафния положителен, а ванадия, ниobia и тантала отрицателен (см. рис. 1).

Отрицательный вклад в восприимчивость дает диамагнетизм ионных остовов  $\chi_d^+$ , абсолютная величина которого в каждой группе растет с увеличением числа электронов ионного остова; величина  $\chi_d^+$  для  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Hf}^{4+}$  составляет  $-5 \times 10^{-6}$ ,  $-10 \times 10^{-6}$  и  $-16 \times 10^{-6}$  см<sup>3</sup> г-атом<sup>-1</sup>, а для  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  —  $-4 \times 10^{-6}$ ,  $-9 \times 10^{-6}$  и  $-14 \times 10^{-6}$  см<sup>3</sup> г-атом<sup>-1</sup> соответственно [52]. Вклад оственного диамагнетизма определяется уменьшение магнитной восприимчивости  $\chi$  в каждой группе переходных металлов при переходе от титана к гафнию или от ванадия к танталу.

Заметим, что представленные на рис. 1 зависимости  $\chi(T)$  переходных металлов получены на поликристаллических образцах. Металлы V группы с ОЦК-структурой изотропны и их восприимчивость не зависит от направления магнитного поля относительно кристаллогра-

**Таблица 1.** Коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma$ , константа электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  и плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  переходных d-металлов  $M$  и их кубических карбидов  $MC_y$ , нитрида циркония  $ZrN_y$  и монооксида титана  $TiO_y$

| Металл $M$   | $\gamma$ ,<br>мДж г-атом $^{-1}$ К $^{-2}$ | $\lambda$                   | $N(E_F)$ ,<br>эВ $^{-1}$ атом $^{-1}$                         | Соединение $MX_y$                | $\gamma$ ,<br>мДж моль $^{-1}$ К $^{-2}$ | $\lambda$   | $N(E_F)$ ,<br>эВ $^{-1}$ форм. ед. $^{-1}$                     |
|--------------|--|-----------------------------|---|----------------------------------|--|---|--|
| $\alpha$ -Ti | 3,56 [17] <sup>1</sup>                     | 0,38 [30]<br>0,19 [19]      | 0,76 [32]<br>0,96 [33] <sup>2</sup><br>1,03 [33] <sup>3</sup> | TiC                              | 0,51 [36, 37]                            | —   | 0,23 [46]  |
|              | 3,32 [18]                                  |                             |   | TiC <sub>0,90</sub>              | 1,29 [37]                                |   | 0,43 [38] <sup>2</sup>   |
|              | 3,36 [19, 20]                              |                             |   | TiC <sub>0,50</sub>              |  |   | 0,10 [38] <sup>2</sup>   |
|              |  |                             |   | TiC <sub>1,00</sub>              |  |   |  |
|              |  |                             |   | TiO <sub>0,96</sub> <sup>4</sup> | 2,92 [39]                                |   | 0,90 [39] <sup>5</sup>   |
|              |  |                             |   | TiO <sub>1,00</sub> <sup>4</sup> | 2,46 [39]                                |   | 0,76 [39] <sup>5</sup>   |
|              |  |                             |   | TiO <sub>1,06</sub> <sup>4</sup> | 3,06 [39]                                |   | 0,95 [39] <sup>5</sup>   |
|              |  |                             |   | TiO <sub>1,00</sub>              |  |   | 0,75 [40] <sup>2</sup>   |
|              |  |                             |   | TiO <sub>1,00</sub>              |  |   | 0,29 [41] <sup>2</sup> , 0,61 [42] <sup>2</sup>                |
|              |  |                             |   | TiO <sub>1,00</sub>              |  |   | 0,25 [43] <sup>2</sup>   |
| $\alpha$ -Zr | 3,04 [17]                                  | 0,41 [30]<br>0,20 [20]      | 0,96 [33] <sup>2</sup><br>0,84 [33] <sup>3</sup><br>0,60 [34] | ZrC                              | 0,75 [44]                                | —   | —  |
|              | 2,80 [20]                                  |                             |   | ZrC <sub>0,60</sub>              |  |   | 0,33 [45] <sup>2</sup>   |
|              | 2,75 [21]                                  |                             |   | ZrC <sub>1,00</sub>              |  |   | 0,09 [45] <sup>2</sup>   |
|              | 2,81 [22, 23]                              |                             |   | ZrN <sub>0,65</sub>              |  |   | 0,32 [45] <sup>2</sup>   |
| $\alpha$ -Hf | 2,64 [17]                                  | 0,34 [30]                   | 0,73 [33] <sup>2</sup><br>0,57 [35]<br>0,68 [33] <sup>3</sup> | HfC                              | 0,75 [44]                                | —   | —  |
|              | 2,16 [23]                                  |                             |   |                                  |  |   |  |
|              | 2,15 [20, 24]                              |                             |   |                                  |  |   |  |
| V            | 9,9 [18]                                   |                             | 1,61 [32]   | VC <sub>0,90</sub>               | 3,03 [37]                                | —   | 0,67 [46] <sup>6</sup>   |
|              | 9,26 [25]                                  |                             |   | VC <sub>0,875</sub>              | 3,18 [46]                                |   | 0,72 [46] <sup>6</sup>   |
|              | 8,88 [26] <sup>1</sup>                     |                             |   | VC <sub>0,65</sub>               | 3,38 [46]                                |   | 0,30 [38] <sup>2</sup>   |
|              |  |                             |   | VC <sub>0,70</sub>               |  |   | 0,32 [38] <sup>2</sup>   |
|              |  |                             |   | VC <sub>0,875</sub>              |  |   |  |
| Nb           | 7,8 [27]                                   | —<br>0,82 [31] <sup>7</sup> | 2,18 [34]<br>1,81 [31]  | NbC <sub>0,77</sub>              | 2,11 [47]                                | —<br>0,48 [48]<br>—<br>0,74 [31, 49] <sup>8</sup> | —<br>0,73 [48] <sup>8</sup><br>—<br>1,27 [31, 49] <sup>8</sup> |
|              | 7,74 [28, 29]                              |                             |   | NbC <sub>0,83</sub>              | 2,82 [48] <sup>8</sup>                   |   | 0,24 [45] <sup>2</sup>   |
|              |  |                             |   | NbC <sub>0,96</sub>              | 2,83 [47]                                |   | 0,17 [45] <sup>2</sup>   |
|              |  |                             |   | NbC <sub>0,98</sub>              | 5,25 [31, 49] <sup>8</sup>               |   | 0,19 [45] <sup>2</sup>   |
|              |  |                             |   | NbC <sub>0,73</sub>              |  |   | 0,21 [50] <sup>2</sup>   |
|              |  |                             |   | NbC <sub>0,83</sub>              |  |   | 0,17 [50] <sup>2</sup>   |
|              |  |                             |   | NbC <sub>1,00</sub>              |  |   | 0,22 [50] <sup>2</sup>   |
|              |  |                             |   | NbC <sub>0,70</sub>              |  |   |  |
|              |  |                             |   | NbC <sub>0,85</sub>              |  |   |  |
|              |  |                             |   | NbC <sub>1,00</sub>              |  |   |  |
| Ta           | 5,85 [28, 29]                              | 0,65 [31] <sup>7</sup>      | 1,51 [31]<br>2,52 [35] <sup>9</sup>                           | TaC                              | 3,2 [36]                                 | —<br>—<br>—<br>0,82 [31, 49]                      | 1,44 [36]  |
|              | 5,9 [7]                                    |                             |   | TaC <sub>0,78</sub>              | 2,05 [47]                                |   | —  |
|              |  |                             |   | TaC <sub>0,95</sub>              | 2,87 [47]                                |   | —  |
|              |  |                             |   | TaC <sub>0,99</sub>              | 6,21 [31, 49] <sup>8</sup>               |   | 1,45 [31, 49] <sup>8</sup>                                     |

<sup>1</sup> Коэффициент  $\gamma$  рассчитан на основе указанных экспериментальных данных в работе [32].

<sup>2</sup> Зонный расчет.

<sup>3</sup> Рассчитано в [33] на основе данных [19, 20] по коэффициенту  $\gamma$ ; значения  $\lambda$  взяты из [30].

<sup>4</sup> Низкотемпературная теплоемкость измерена в [39] на плавленых образцах  $TiO_y$  в форме таблеток со скругленным верхним краем; для цилиндрических образцов  $TiO_{0,91}$ ,  $TiO_{0,95}$ ,  $TiO_{1,00}$  и  $TiO_{1,17}$  диаметром 4 мм и длиной 40 мм среднее значение  $\lambda = 0,37$ , коэффициент  $\gamma$  равен 3,54, 3,33, 3,16 и 4,50 мДж моль $^{-1}$  К $^{-2}$  соответственно,  $N(E_F)$  составляет 1,10, 1,03, 0,98 и 1,39 эВ $^{-1}$  на формульную единицу. Молярная теплоемкость монооксида  $TiO_y$  ( $Ti_xO_z$ , где  $y = z/x$ ) получена в [39] без учета дефектности подрешетки титана, поэтому ее значения, а также значения  $\gamma$  завышены.

<sup>5</sup> В оригинальной работе [39]  $N(E_F)$  рассчитана непосредственно из молярного коэффициента электронной теплоемкости, т.е. в единицах [эВ $^{-1}$  форм. ед. $^{-1}$ ], но по ошибке там указано [эВ $^{-1}$  атом $^{-1}$ ].

<sup>6</sup> Рассчитано по коэффициенту электронной теплоемкости.

<sup>7</sup> Константа  $\lambda$  рассчитана авторами [31] с использованием экспериментальных данных [28, 29, 51].

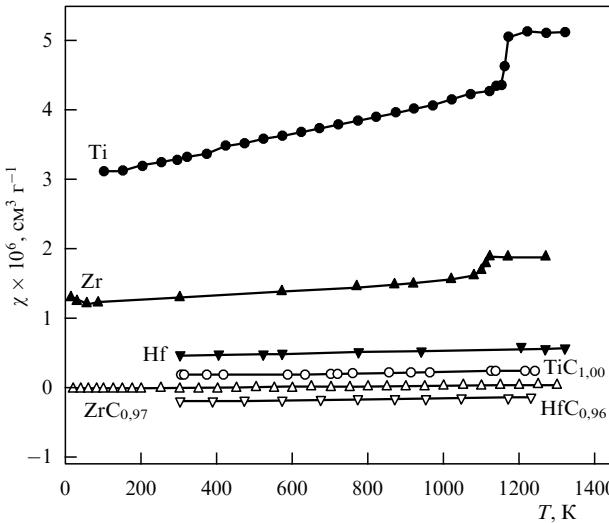
<sup>8</sup> В [31, 48, 49] коэффициенты  $\gamma$  и плотность состояний  $N(E_F)$  карбидов  $MC_y$  ( $NbC_{0,83}$ ,  $NbC_{0,98}$ ,  $TaC_{0,99}$ ) даны в единицах [мДж г-атом $^{-1}$  К $^{-2}$ ] и [эВ $^{-1}$  атом $^{-1}$ ] соответственно; здесь эти величины приведены в расчете на моль и на формульную единицу соответственно, т.е. получены умножением литературных значений  $\gamma$  и  $N(E_F)$  на  $(1+y)$ .

<sup>9</sup> В работе [35] приведена вдвое меньшая плотность спиновых состояний  $N_{sp}(E_F) = N(E_F)/2$ .

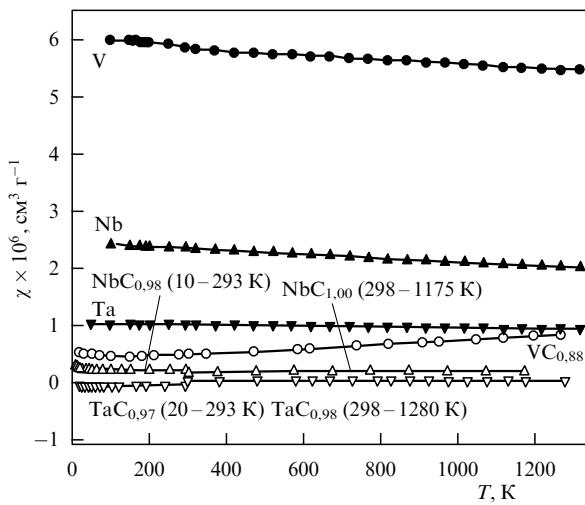
физических осей. Что касается переходных металлов IV группы, имеющих ГПУ-структурную, то в их монокристаллах наблюдается анизотропия магнитной восприимчивости [10, 19, 20, 53, 54].

Сравнение зависимостей  $\chi(T)$  переходных металлов и их карбидов, по составу наиболее близких к стехиомет-

рическим, показывает, что взаимное расположение карбидов по величине  $\chi$  такое же, как соответствующих металлов, но карбиды имеют меньшую восприимчивость (рис. 2, 3). Кубический карбид ванадия стехиометрического состава, в отличие от карбидов других переходных металлов, не существует; верхней границей

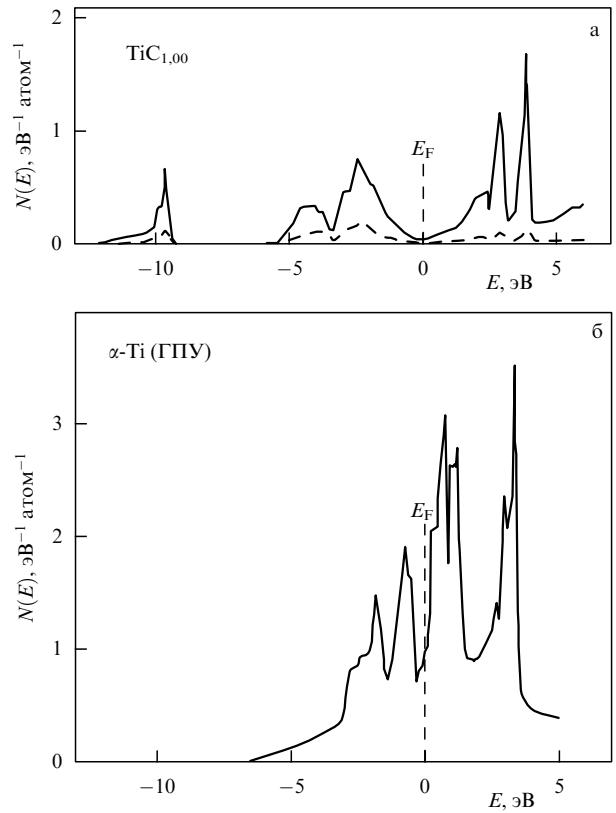


**Рис. 2.** Сравнение магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  переходных d-металлов четвертой группы и их карбидов  $MC_y$ , по составу близких к стехиометрическим: Ti [9],  $TiC_{1,00}$  [55], Zr [11],  $ZrC_{0,97}$  [56], Hf [8],  $HfC_{0,96}$  [57].



**Рис. 3.** Сравнение магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  переходных d-металлов пятой группы и их карбидов  $MC_y$ : V [9],  $VC_{0,88}$  [58], Nb [14],  $NbC_{0,98}$  [59],  $NbC_{1,00}$  [60], Ta [14],  $TaC_{0,97}$  [59],  $TaC_{0,98}$  [61].

области гомогенности этого соединения является карбид  $VC_{0,88}$ , восприимчивость которого показана на рис. 3. Меньшая абсолютная величина восприимчивости карбидов обусловлена, в первую очередь, их меньшей электронной плотностью в сравнении с электронной плотностью металлов, поскольку в карбидах часть d-электронов металла образует ковалентные связи  $M-C$  с 2p-электронами атомов углерода [1, 2, 62, 63]. Как видно из табл. 1, коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma$  и плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  в карбидах тоже меньше, чем в соответствующих металлах, вследствие чего парамагнитная паулиевская составляющая восприимчивости карбидов меньше, чем таковая в переходных металлах. Действительно, электронно-энергетические спектры карбидов и соответствующих переходных металлов различаются весьма существенно. В качестве примера на рис. 4 показаны рассчитанные



**Рис. 4.** Кривые плотности электронных состояний  $N(E)$  для (а) стехиометрического карбида титана  $TiC_{1,0}$  (сплошная кривая — полная плотность электронных состояний, штриховая кривая — парциальная плотность состояний, обусловленная электронами атомов углерода) [64] и (б) металлического ГПУ  $\alpha$ -Ti [33].

плотности электронных состояний  $N(E)$  для металлического  $\alpha$ -Ti с ГПУ-структурой [33] и стехиометрического карбида титана  $TiC_{1,0}$  [64]. Зона валентных электронов карбида титана, в отличие от таковой металлического титана, включает в себя три полосы: низкоэнергетическую  $2s(C)$ -полосу, содержащую малые вклады s-, p- и d-состояний металла, основную валентно-связывающую полосу, образованную сильным смешиванием волновых  $2p(C)$ - и  $d(Ti)$ -функций, и высокоэнергетическую частично заполненную полосу проводимости, сформированную преимущественно d( $M$ )-функциями с примесью  $2p(C)$ -, p( $M$ )- и s( $M$ )-функций. Перераспределение отдельных атомных состояний в карбиде приводит к частичному переносу заряда между атомами металла и углерода, что обуславливает ионную составляющую химической связи. Таким образом, в карбиде титана, как и во всех кубических карбидах и нитридах  $MC$  и  $MN$  переходных металлов, реализуется комбинированный ковалентно-металлический-ионный тип химической связи [1, 2, 62, 63]. Уровень Ферми в титане и карбиде титана расположен в минимуме кривой плотности состояний, но плотность электронных состояний на уровне Ферми в металлическом титане значительно больше, чем  $N(E_F)$  карбида титана.

Знак температурного коэффициента магнитной восприимчивости для карбидов  $MC_y$  переходных металлов IV группы такой же, как для соответствующих переходных металлов: Ti, Zr, Hf (см. рис. 2). Для карбидов переходных металлов V группы, по составу близких к

стехиометрическому  $M^{(V)}C_{1,0}$ , температурный коэффициент  $d\chi/dT \leq 0$ , что соответствует отрицательному знаку  $d\chi/dT$  переходных металлов Nb и Ta (см. рис. 3). Для нестехиометрических карбидов  $M^{(V)}C_y$  ванадия, ниобия и тантала температурный коэффициент  $d\chi/dT$  положителен. Изменение знака  $d\chi/dT$  обусловлено высоким содержанием углеродных вакансий, что приводит к значительной модификации зонной структуры нестехиометрических карбидов  $M^{(V)}C_y$  по сравнению со стехиометрическими карбидами  $M^{(V)}C_{1,0}$  переходных металлов V группы и смещению уровня Ферми к минимуму кривой  $N(E)$ , где  $d\chi/dT > 0$ .

Если бы кубические карбиды, нитриды и оксиды переходных металлов IV и V групп не имели широких областей гомогенности, то обсуждение их магнитной восприимчивости можно было бы этим и ограничить. Однако наличие областей гомогенности, в пределах которых в нестехиометрических соединениях  $MX_y$  может достигаться высокая (до 30–50 ат.%) концентрация структурных вакансий, приводит к появлению зависимостей восприимчивости как от содержания неметаллических атомов  $X$ , так и от характера их распределения в решетке.

В связи с этим задача данного обзора — не только обобщить комплекс сведений по магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений в состояниях с разной степенью ближнего и дальнего порядка, представленный в оригинальных работах, но прежде всего привлечь внимание исследователей к возможностям магнитной восприимчивости как достаточно чувствительного инструмента для изучения тонких деталей структуры нестехиометрических соединений и, в более широком плане, различных твердофазных систем с атомным замещением. Исходя из этого основное внимание в работе сосредоточено на трех вопросах: выяснение причин влияния нестехиометрии на восприимчивость; экспериментальное выявление в поведении восприимчивости эффектов, обусловленных перераспределением неметаллических атомов и вакансий в кристаллической решетке; возможность использования результатов измерения восприимчивости для оценки параметров ближнего и дальнего порядка в нестехиометрических соединениях переходных d-металлов IV и V групп.

## 2. Магнитная восприимчивость сильно нестехиометрических соединений

В этом разделе кратко рассматриваются результаты исследования магнитной восприимчивости нестехиометрических карбидов, нитридов и оксидов, выполненные без учета их структурного состояния.

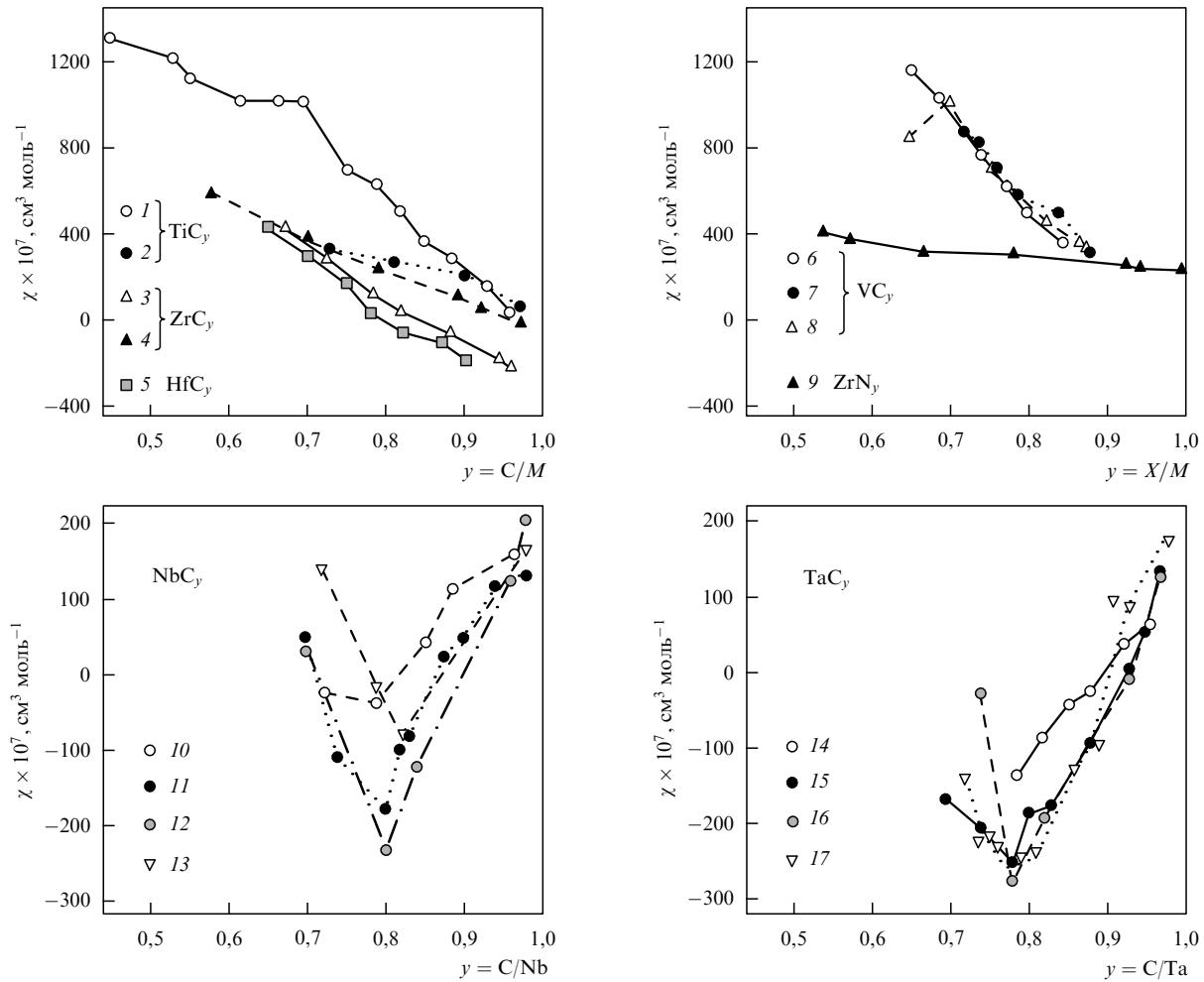
Вплоть до 1980 г. магнитную восприимчивость сильно нестехиометрических соединений  $MX_y$  ( $X = C, N, O$ ) с базисной кубической структурой  $B1$  систематически и с достаточной степенью глубины не исследовали. Большинство измерений магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений с разным содержанием атомов внедрения было выполнено в период 1960–1975 годов, и результаты разных авторов не всегда были согласованными. Изменение магнитной восприимчивости  $\chi$  в областях гомогенности кубических карбидов  $MC_y$  титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала, установленное в работах [46, 56, 58, 59, 65–70], показано на рис. 5. В пределах точности

экспериментальных данных восприимчивость  $\chi$  карбидов переходных металлов IV группы почти монотонно уменьшается с ростом содержания углерода.

Исследование [65] магнитной восприимчивости нескольких образцов карбида титана  $TiC_y$  с разным содержанием углерода при комнатной температуре показало, что  $TiC_y$  является слабым парамагнетиком и его восприимчивость  $\chi$  увеличивается при отклонении от стехиометрии (см. рис. 5). Аналогичная зависимость магнитной восприимчивости от состава карбида  $TiC_y$  при температуре 300 К была получена авторами [71]. Изучению температурной зависимости магнитной восприимчивости карбидов титана  $TiC_{0,72}, TiC_{0,79}, TiC_{0,90}$  и  $TiC_{0,96}$  в интервале температур 100–1100 К посвящена работа [66]. В этой публикации нет сведений о структурном состоянии образцов, но использованный метод синтеза (горячее прессование с последующим быстрым охлаждением) позволяет предположить, что они были неупорядоченными. На температурных зависимостях магнитной восприимчивости никаких особенностей не обнаружено. Следует отметить, что измерения восприимчивости [66] выполнялись с очень большим шагом по температуре — от 70 до 100 К, — поэтому обнаружения каких-либо тонких эффектов типа упорядочения ожидать было нельзя. Несколько завышенная абсолютная величина магнитной восприимчивости свидетельствует о наличии в образцах ферромагнитной примеси, которую авторы работы [66] не могли обнаружить, так как проводили измерения при одном значении напряженности магнитного поля.

На концентрационных зависимостях  $\chi(y)$  карбидов  $TaC_y$  и  $NbC_y$  наблюдаются отчетливо выраженные минимумы восприимчивости (см. рис. 5). Магнитную восприимчивость  $\chi$  неупорядоченного карбида тантала в пределах его области гомогенности изучали авторы работ [59, 65, 69]. Согласно их данным, с ростом концентрации структурных вакансий (при уменьшении  $y$ ) восприимчивость  $TaC_y$  уменьшается, переходит из парамагнитной области в диамагнитную, достигает минимума, соответствующего карбиду  $TaC_{0,78}$ , а затем увеличивается по мере приближения к нижней границе области гомогенности. Исследование температурной зависимости восприимчивости  $\chi(T)$  карбида тантала обнаружило нелинейное изменение  $\chi$  с температурой, существенно зависящее от состава карбида [59, 69]. Методика измерения  $\chi$  [69] (предварительный отжиг образцов при 1200–1300 К), могла способствовать переходу  $TaC_y$  из неупорядоченного состояния в упорядоченное, поэтому некоторые особенности зависимостей  $\chi(T)$  в работе [69] могли быть связаны с происходившим во время измерения упорядочением или разупорядочением. Часть особенностей на зависимостях  $\chi(T)$  карбида ниobia  $NbC_y$ , наблюдавшихся в [71], тоже могла быть связана с упорядочением, которое происходило в процессе измерения восприимчивости. На зависимости  $\chi(y)$  карбида ванадия  $VC_y$  минимум восприимчивости отсутствует, поскольку область гомогенности этого карбида ограничена составом  $VC_{0,88}$ .

Магнитная восприимчивость нитридов  $MN_y$  изучена гораздо меньше, чем восприимчивость карбидов. Согласно [65, 72] восприимчивость нитрида циркония  $ZrN_y$  при температуре 300 К линейно уменьшается с ростом содержания азота (см. рис. 5). Значения восприимчивостей  $\chi$  стехиометрических или близких к стехиометриче-



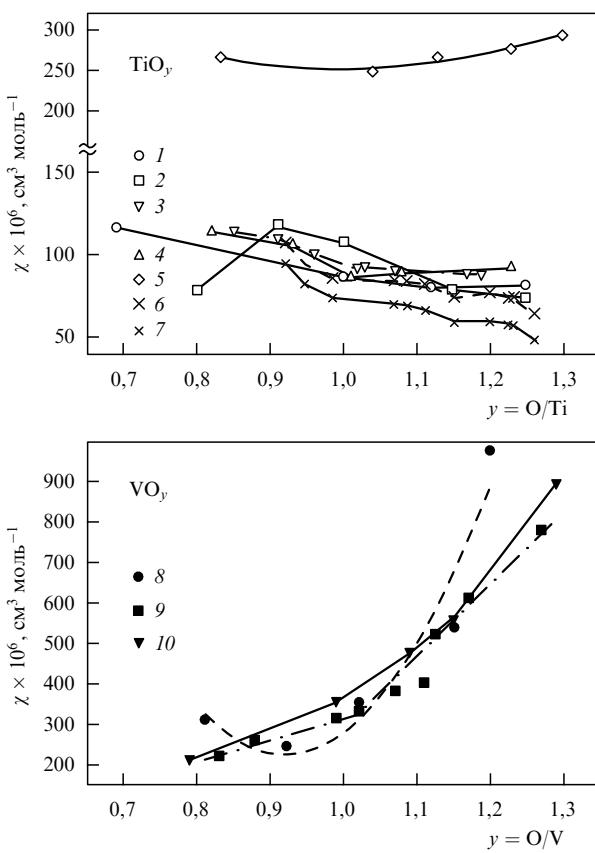
**Рис. 5.** Изотермы магнитной восприимчивости  $\chi(y, T)$  в областях гомогенности кубических карбидов  $MC_y$  и нитрида  $ZrN_y$ .  $TiC_y$ : 1 —  $\chi(y, 300)$  [65], 2 —  $\chi(y, 300)$  [66];  $ZrC_y$ : 3 —  $\chi(y, 300)$  [65], 4 —  $\chi(y, 300)$  [56];  $HfC_y$ : 5 —  $\chi(y, 300)$  [65];  $VC_y$ : 6 —  $\chi(y, 300)$  [65], 7 —  $\chi(y, 300)$  [58], 8 —  $\chi(y, 300)$  [46];  $ZrN_y$ : 9 —  $\chi(y, 300)$  [65];  $NbC_y$ : 10 —  $\chi(y, 300)$  [65], 11 —  $\chi(y, 300)$  [67], 12 —  $\chi(y, 100)$  [59], 13 —  $\chi(y, 300)$  [68];  $TaC_y$ : 14 —  $\chi(y, 300)$  [65], 15 —  $\chi(y, 300)$  [69], 16 —  $\chi(y, 100)$  [69], 17 —  $\chi(y, 300)$  [70].

ским нитридам титана, ванадия, ниобия и тантала при 300 К можно найти в работах [44, 72].

Сведения по магнитным свойствам сильно нестехиометрических кубических монооксидов  $TiO_y$  и  $VO_y$  ограничены, хотя эти соединения уникальны по своей структуре. Это — единственные из всех известных соединений, содержащие структурные вакансии в двух (металлической и кислородной) подрешетках сразу, причем концентрация вакансий в каждой подрешетке может достигать 20–25 ат.%. Даже монооксиды эквивалентного состава  $TiO_{1,0}$  и  $VO_{1,0}$  в действительности являются нестехиометрическими: монооксид титана  $TiO_{1,0}$  содержит по 16,7 ат.% вакансий в каждой подрешетке [73, 74], а монооксид ванадия  $VO_{1,0}$  — по 15–18 ат.% вакансий [75–77]. Реальный состав монооксидов титана и ванадия  $TiO_y$  и  $VO_y$  с учетом дефектности их металлической и кислородной подрешеток следует представлять как  $Ti_xO_z$  и  $V_xO_z$ , где  $z/x = y$ .

Впервые изменение магнитной восприимчивости в области гомогенности кубического монооксида титана  $TiO_y$  исследовал П. Эрлих [78]. Затем влияние нестехиометрии на магнитную восприимчивость  $TiO_y$  изучалось в работах [79, 80]. Судя по косвенным данным, измерения восприимчивости в [78–80] проводились на образцах

неупорядоченного монооксида титана. В работе [79] в интервале температур 77–300 К измерена магнитная восприимчивость образцов  $TiO_y$  ( $y = 0,80, 0,91, 1,00, 1,15, 1,25$ ), полученных методом зонной плавки. Согласно [79] изученный монооксид титана является слабым парамагнетиком, и его магнитная восприимчивость слабо зависит от температуры. В работе [80] в интервале температур 79–373 К измерена магнитная восприимчивость восьми образцов  $TiO_y$  ( $0,85 \leq y \leq 1,19$ ). Из полученных данных следует, что монооксид титана характеризуется практически независимым от температуры парамагнетизмом. Аналогичные выводы сделали авторы работы [81], которые измеряли восприимчивость  $TiO_y$  ( $0,82 \leq y \leq 1,23$ ) при температуре от 80 до 500 К. Магнитную восприимчивость образцов  $TiO_y$  ( $y = 0,83, 1,04, 1,13, 1,23, 1,30$ ) в температурном интервале 100–1000 К измеряли также в работе [82]; о структурном состоянии изученных образцов ничего не сообщается. Последнее по времени исследование магнитных свойств во всей области гомогенности неупорядоченного кубического монооксида титана при температуре от 4,2 до 400 К выполнили авторы [83, 84]. Концентрационные зависимости магнитной восприимчивости монооксида титана  $TiO_y$ , полученные в работах [78–81, 83, 84], хорошо



**Рис. 6.** Изменение магнитной восприимчивости  $\chi(y)$  в областях гомогенности кубических монооксидов  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$  при температуре 300 К: 1 — [78], 2 — [79], 3 — [80], 4 — [81], 5 — [82], 6 — [83, 84], 7 — [83, 84], 8 — [75], 9 — при  $T = 273$  К [76], 10 — [77]. Зависимости 1–6, 8–10 молярной магнитной восприимчивости  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$  приведены в расчете на моль  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$ , т.е. без учета дефектности металлической подрешетки, а зависимость 7 построена с учетом дефектности подрешетки титана, т.е. в расчете на моль  $\text{Ti}_x\text{O}_z$ , как дана восприимчивость в [83, 84].

согласуются между собой (рис. 6), тогда как значение восприимчивости, измеренной в [82], сильно завышено. По-видимому, образцы  $\text{TiO}_y$ , изученные в [82], содержали ферромагнитную примесь.

Магнитную восприимчивость кубических монооксидов ванадия  $\text{VO}_{0.81}$ ,  $\text{VO}_{0.92}$ ,  $\text{VO}_{1.02}$ ,  $\text{VO}_{1.15}$  и  $\text{VO}_{1.20}$  в интервале температур 85–500 К измерили авторы [75]. Измеренную восприимчивость представили как сумму температурно-независимого вклада и вклада, зависящего от температуры в соответствии с законом Кюри, т.е.  $\chi(T) = \chi_0 + C/T$ , где  $C$  — константа Кюри. Исследование [76] магнитных свойств  $\text{VO}_y$  ( $0,79 \leq y \leq 1,32$ ) при температуре от 4,2 до 273 К показало, что температурная зависимость восприимчивости описывается законом Кюри–Вейсса с дополнительным, не зависящим от температуры слагаемым, т.е.  $\chi(T) = \chi_0 + C/(T + \theta)$ . С ростом содержания кислорода в  $\text{VO}_y$  свободный член  $\chi_0$  и константа Кюри увеличиваются экспоненциально, а постоянная Вейсса  $\theta$  сначала линейно уменьшается от 8 К, достигая минимального значения  $\sim 2$  К при  $y \approx 1$ , а затем линейно увеличивается до  $\sim 9$  К. Влияние нестехиометрии на магнитную восприимчивость монооксида ванадия  $\text{VO}_y$  ( $0,79 \leq y \leq 1,29$ ) в температурном интервале 100–1000 К изучалось также в работе [77]. Какие-

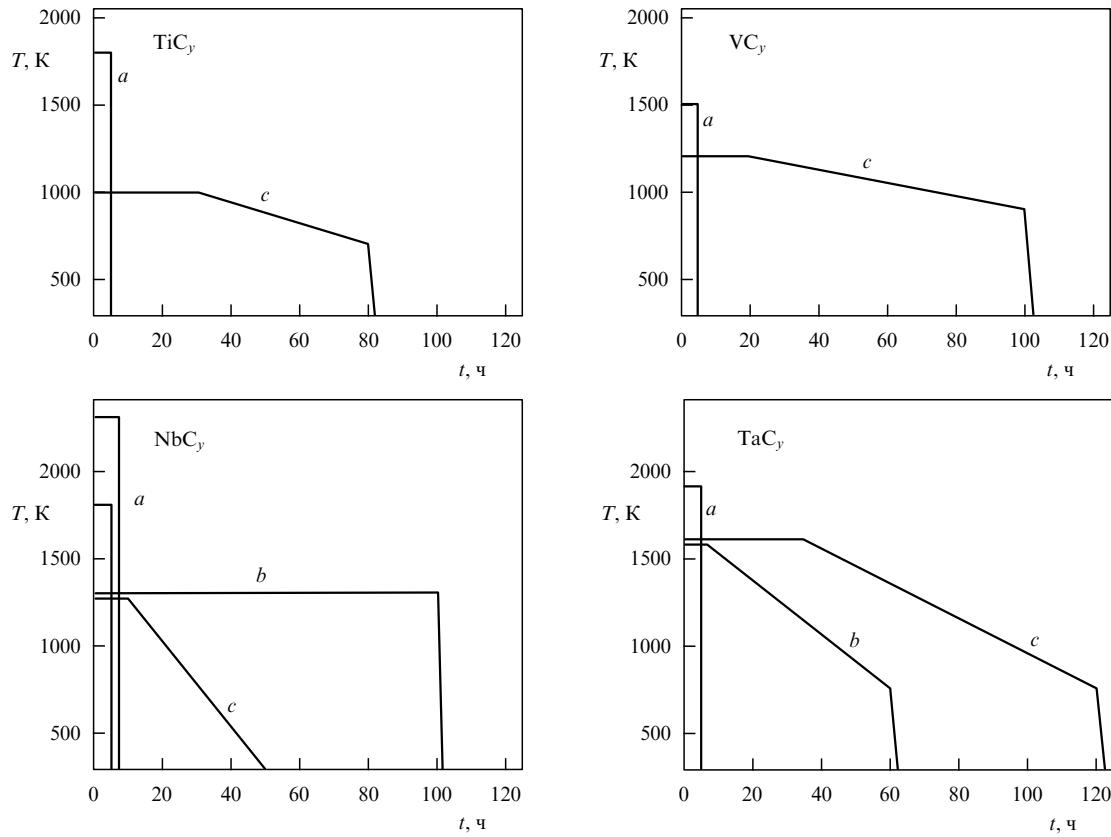
либо сведения о структурном состоянии исследованного вещества отсутствуют. В изученных интервалах состава и температуры монооксид ванадия  $\text{VO}_y$  является парамагнетиком, его восприимчивость  $\chi$  при любой температуре растет с увеличением содержания кислорода. Зависимости восприимчивости  $\chi$  от состава  $\text{VO}_y$ , построенные по данным [75–77], которые неплохо согласуются между собой, показаны на рис. 6. Особенностью монооксида ванадия, отличающей его от других кубических нестехиометрических соединений, является очень большой парамагнетизм. По мнению автора [85], причиной сильного парамагнетизма  $\text{VO}_y$  является существенное электрон–электронное взаимодействие, вследствие которого носители тока в  $\text{VO}_y$  представляют собой сильно коррелированный электронный газ; кроме того, образование полярронов приводит к заметному увеличению эффективной массы электронов.

Нужно заметить, что молярная магнитная восприимчивость монооксидов титана и ванадия в работах [75–82] получена без учета дефектности металлической подрешетки этих соединений, т.е. в расчете на моль  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$ , а не на моль  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  и  $\text{V}_x\text{O}_z$ . В работах [83, 84] молярная восприимчивость  $\text{TiO}_y$  дана с учетом дефектности подрешетки титана, т.е. на моль  $\text{Ti}_x\text{O}_z$ . Для удобства сравнения результатов разных исследований на рис. 6 зависимость  $\chi(y, 300)$  [83, 84] приведена в расчете как на моль  $\text{Ti}_x\text{O}_z$ , так и на моль  $\text{TiO}_y$ .

Таким образом, в ранних исследованиях магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений был установлен факт изменения восприимчивости в зависимости от состава этих соединений, однако результаты разных авторов не всегда согласованы и воспроизведимы. Одна из основных причин расхождений — отсутствие учета реального структурного состояния исследуемых веществ. В связи с этим в разделе 3 будут рассмотрены экспериментальные результаты, полученные на нестехиометрических соединениях, структурное состояние которых (неупорядоченное или упорядоченное) было определено в специальных исследованиях их кристаллической структуры.

### 3. Эффекты упорядочения на магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений

Экспериментальные результаты по восприимчивости сильно нестехиометрических соединений  $M\text{X}_y$  обычно объясняют без учета возможного упорядочения атомов внедрения и структурных вакансий, т.е. не рассматривая возможное перераспределение неметаллических атомов и вакансий по узлам базисной кристаллической структуры  $B1$ . В результате реальное структурное состояние (степень порядка) соединения во внимание не принимается. Магнитная восприимчивость  $\chi$  — одно из немногих свойств твердого тела, которое определяется только электронной подсистемой и не зависит непосредственно от энергетического спектра фононов. Однако изменение взаимного положения атомов в кристаллической решетке вследствие упорядочения может приводить к изменениям электронной структуры, которые будут проявляться, в частности, и в поведении магнитной восприимчивости. Благодаря этому изучение восприимчивости упорядоченных и неупорядоченных фаз сильно нестехиометрических соединений позволяет судить о



**Рис. 7.** Режимы термообработки, использованные в работах [55, 57, 60, 61, 86–94, 99, 100] для получения карбидов титана  $\text{TiC}_y$ , ванадия  $\text{VC}_y$ , ниобия  $\text{NbC}_y$  и тантала  $\text{TaC}_y$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях: *a* — закалка для получения неупорядоченных карбидов; *b*, *c* — отжиг для получения нестехиометрических карбидов в состояниях с разной степенью дальнего порядка.

взаимосвязи электронного строения с образованием той или иной сверхструктурь.

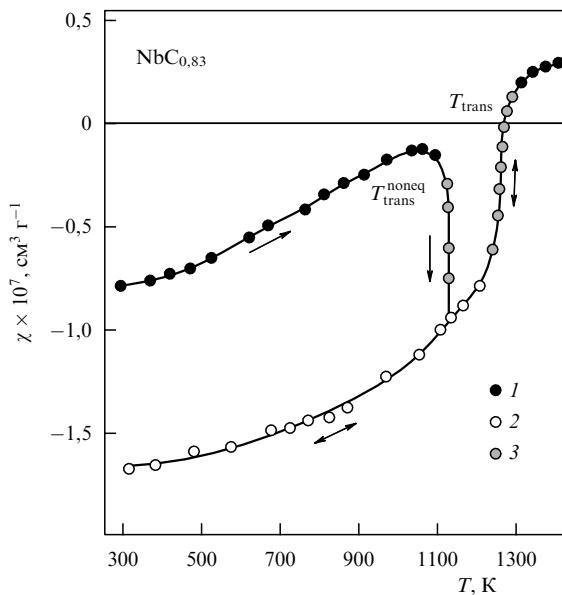
Впервые влияние упорядочения на магнитную восприимчивость нестехиометрического соединения было обнаружено и объяснено в исследованиях [60, 86–88] карбида ниобия  $\text{NbC}_y$ . Позднее было изучено изменение восприимчивости  $\chi$  при фазовых превращениях беспорядок–порядок в нестехиометрических карбидах титана  $\text{TiC}_y$  [55, 89], гафния  $\text{HfC}_y$  [57, 90–92] и тантала  $\text{TaC}_y$  [61, 93, 94]. Наблюдаемые различия восприимчивости неупорядоченных и упорядоченных карбидов  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{HfC}_y$ ,  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$ , объясняются авторами [55, 57, 61, 89–94] с помощью модели, предложенной при изучении восприимчивости карбида ниобия  $\text{NbC}_y$ , поэтому результаты работ [60, 86–88] обсудим более подробно.

Магнитную восприимчивость  $\chi$  карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  в пределах области гомогенности кубической фазы (от  $\text{NbC}_{0,70}$  до  $\text{NbC}_{1,00}$ ) изучали в [59, 65, 67, 68]. Согласно результатам этих работ с уменьшением содержания углерода восприимчивость карбида  $\text{NbC}_y$  быстро понижается, переходя из парамагнитной в диамагнитную область и достигая минимума вблизи состава  $\text{NbC}_{0,79}$  [65],  $\text{NbC}_{0,80}$  [59, 67] или  $\text{NbC}_{0,82}$  [68], а затем вновь возрастает до парамагнитных значений (см. рис. 5). Изучение восприимчивости кубического карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  в широком интервале температур обнаружило, что зависимости  $\chi(T)$  являются нелинейными функциями температуры и заметно меняются при изменении состава карбида  $\text{NbC}_y$  [59, 67]. Отметим, что эти исследования были выполнены на образцах  $\text{NbC}_y$ , полученных в разных условиях без учета возможного упорядо-

дования атомов углерода. Однако сейчас известно, что в нестехиометрическом карбиде ниобия в области составов  $\text{NbC}_{0,81}$ – $\text{NbC}_{0,88}$  в температурном интервале 1260–1355 К происходит равновесное обратимое превращение беспорядок–порядок [86, 95–98] и образуется упорядоченная фаза  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ , которая имеет область гомогенности. Можно предположить, что некоторые особенности на зависимостях  $\chi(T)$  карбида ниобия [67] могли быть связаны с упорядочением, происходившим во время измерения восприимчивости.

Авторы [60, 86–88] измеряли магнитную восприимчивость  $\chi$  в широком интервале температур от 300 до 1300 К и использовали для измерений образцы карбида ниобия как в упорядоченном, так и в неупорядоченном состояниях. Структурное состояние образцов контролировали нейтронографическим методом. Образцы карбида  $\text{NbC}_y$  с разной степенью упорядочения получали с использованием трех режимов термообработки (рис. 7). Неупорядоченные образцы получали закалкой (режим *a*); в результате термообработки по режиму *b* образцы содержали неупорядоченную и упорядоченную фазы одновременно; термообработка по режиму *c* обеспечивала получение упорядоченного карбида. Магнитную восприимчивость измеряли с выдержкой при каждой температуре измерения до установления постоянного значения  $\chi$ , не изменяющегося со временем.

Типичная температурная зависимость восприимчивости  $\chi(T)$  упорядочивающегося карбида ниобия показана на рис. 8. При измерении восприимчивости неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$ , закаленного от температуры  $\sim 2000$  К, заметно большей  $T_{\text{trans}}$ , наблюдается



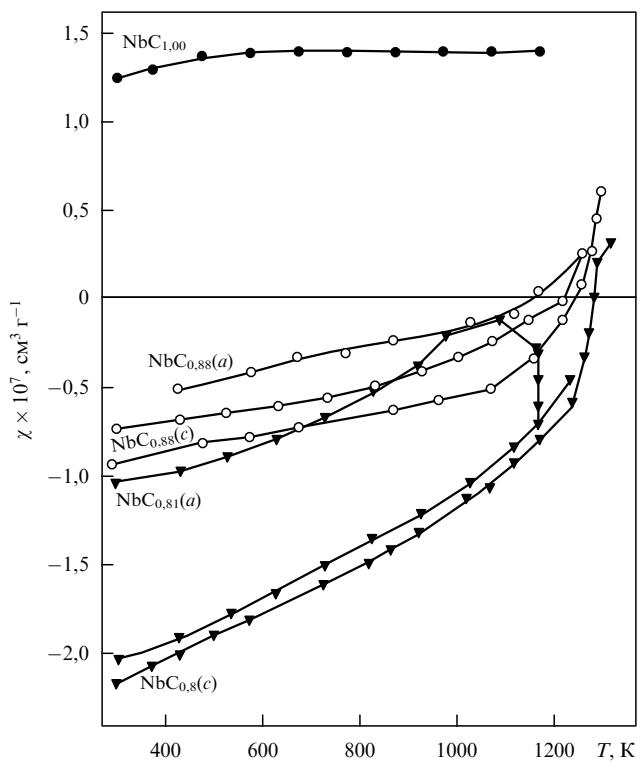
**Рис. 8.** Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость  $\chi$  карбида ниобия  $\text{NbC}_{0.83}$  [60, 87]: 1 — неупорядоченное состояние, 2 — упорядоченное состояние, 3 — переходное состояние. Резкое необратимое падение  $\chi$  при  $T_{\text{trans}}^{\text{noneq}} = 1120$  К является следствием необратимого перехода из закаленного неравновесного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное. Скачкообразное обратимое изменение  $\chi$  при  $T_{\text{trans}} \approx 1300$  К соответствует равновесному обратимому превращению порядок — беспорядок. Направление изменения температуры показано стрелками.

скачкообразное понижение  $\chi$  вплоть до значения восприимчивости упорядоченного карбида того же состава. На нейтронограммах, снятых с образцов  $\text{NbC}_y$  ( $0,81 \leq y \leq 0,88$ ) после измерения температурной зависимости восприимчивости, присутствовали сверхструктурные рефлексы. Это свидетельствует об упорядочении, которое происходит во время измерения. Заметим, что наблюдаемую температуру необратимого перехода из закаленного неравновесного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное,  $T_{\text{trans}}^{\text{noneq}}$ , нужно отличать от температуры обратимого равновесного перехода порядок — беспорядок,  $T_{\text{trans}}$  (см. рис. 8).

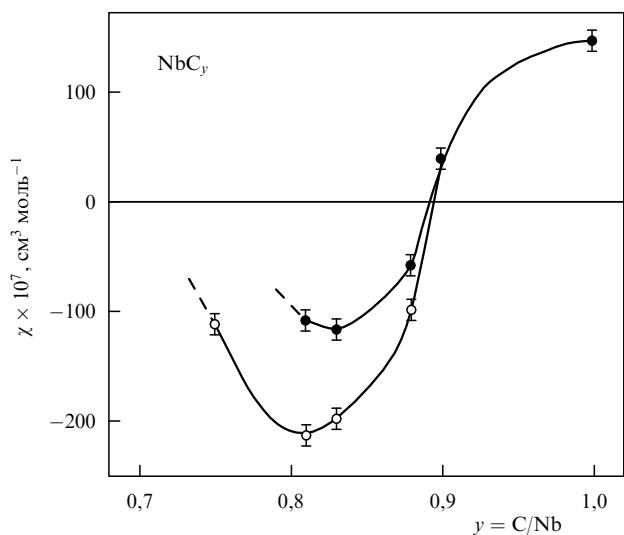
Температурные зависимости восприимчивости образцов карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  с содержанием углерода  $y$  от 0,81 до 0,88 имеют такой же вид (рис. 9), как  $\chi(T)$  карбида  $\text{NbC}_{0.83}$ .

Измерения магнитной восприимчивости при  $T = 300$  К показали, что минимумы зависимостей  $\chi(y)$  карбидов  $\text{NbC}_y$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях соответствуют карбидам  $\text{NbC}_{0.83}$  и  $\text{NbC}_{0.81}$  (рис. 10). Это позволяет объяснить различие экспериментальных данных [59, 67, 68] тем, что в этих работах восприимчивость измеряли на образцах карбида ниобия с разной степенью порядка.

Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость карбида тантала  $\text{TaC}_y$  изучалось в работах [61, 93, 94]. Медленный нагрев образцов закаленного карбида тантала  $\text{TaC}_{0.82}$ ,  $\text{TaC}_{0.83}$  и  $\text{TaC}_{0.85}$  сопровождался ранее не отмечавшимся необратимым понижением восприимчивости  $\chi$  при температуре 960–1000 К (рис. 11). Температура скачкообразного понижения  $\chi$  является, по-видимому, температурой начала диффузии атомов углерода в карбиде  $\text{TaC}_y$  и соответствует необратимому переходу из



**Рис. 9.** Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость  $\chi$  карбидов ниобия  $\text{NbC}_y$  [60, 87], *a*, *c* — режимы термообработки по рис. 7.



**Рис. 10.** Изменение магнитной восприимчивости  $\chi$  в зависимости от состава неупорядоченного (●) и упорядоченного (○) карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  при  $T = 300$  К [60].

закаленного неравновесного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное состояние. Действительно, отжиг, происходящий при измерении восприимчивости до  $T < 1000$  К, приводит к появлению на нейтронограммах карбидов  $\text{TaC}_{0.82}$ ,  $\text{TaC}_{0.83}$  и  $\text{TaC}_{0.85}$  набора сверхструктурных отражений, свидетельствующих об образовании упорядоченной фазы.

При дальнейшем повышении температуры восприимчивость плавно увеличивается, а затем скачко-

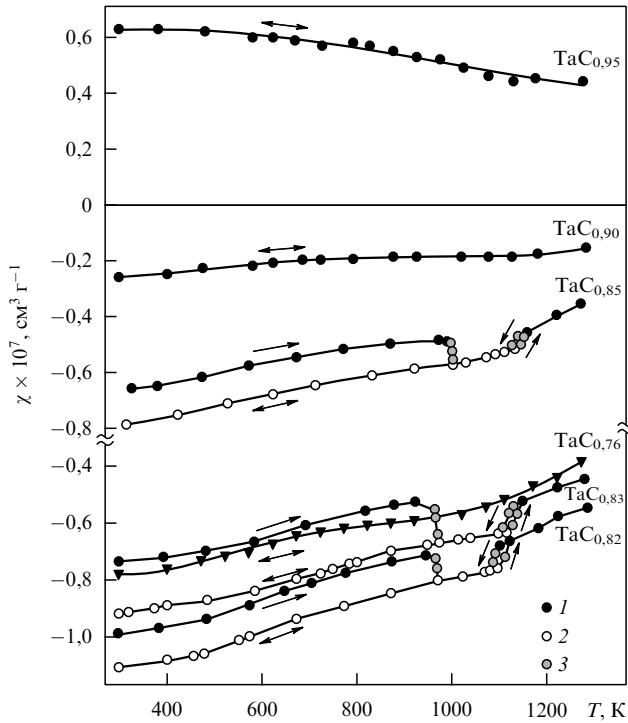


Рис. 11. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость  $\chi$  карбида тантала  $\text{TaC}_y$  [61, 93, 94]: 1 — неупорядоченное состояние, 2 — упорядоченное состояние, 3 — переходное состояние. Направление изменения температуры показано стрелками.

образно растет при  $T_{\text{trans}}$ , равной 1090, 1130 и 1150 К для  $\text{TaC}_{0.82}$ ,  $\text{TaC}_{0.83}$  и  $\text{TaC}_{0.85}$  соответственно. Измерение магнитной восприимчивости этих же образцов при понижении температуры обнаружило гистерезис восприимчивости в интервалах температур 1070–1090, 1100–1130 и 1120–1150 К для  $\text{TaC}_{0.82}$ ,  $\text{TaC}_{0.83}$  и  $\text{TaC}_{0.85}$  (см. рис. 11). Обратимый скачок восприимчивости, соответствующий области температурного гистерезиса на зависимостях  $\chi(T)$ , обусловлен равновесным структурным превращением порядок–беспорядок. Наличие гистерезиса и двухфазной области свидетельствует о том, что это превращение является фазовым переходом первого рода. При дальнейшем понижении температуры восприимчивость образцов  $\text{TaC}_y$  уменьшается, причем во всей области температур  $T < T_{\text{trans}}^{\text{noneq}}$  величина  $\chi$  отожженного в процессе измерения карбида  $\text{TaC}_y$  ( $0.82 \leq y \leq 0.85$ ) меньше, чем закаленного карбида того же состава (см. рис. 11). Температурные зависимости восприимчивости образцов карбида тантала, отожженных по режиму  $c$  (см. рис. 7) и отожженных в процессе измерения  $\chi$ , совпадают. На зависимостях  $\chi(T)$  карбидов  $\text{TaC}_y$  с  $y < 0.80$  и  $y > 0.90$  никаких особенностей не наблюдается, так как эти составы карбида тантала лежат за пределами области  $\text{TaC}_{0.79}$ – $\text{TaC}_{0.89}$ , в которой, согласно нейтронографическим измерениям, образуется несоразмерная упорядоченная фаза, близкая к типу  $M_6\text{C}_5$  [101].

Измерения показали, что упорядочение сопровождается понижением магнитной восприимчивости карбида тантала (рис. 12); наибольшее различие восприимчивостей карбидов  $\text{TaC}_y$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях  $\Delta\chi = \chi_{\text{disord}} - \chi_{\text{ord}}$  наблюдается для карбида  $\text{TaC}_{0.83}$ .

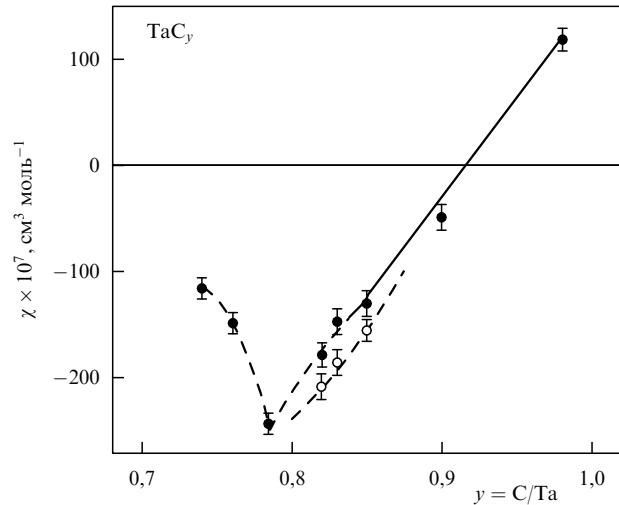


Рис. 12. Изменение магнитной восприимчивости  $\chi$  в зависимости от состава неупорядоченного (●) и упорядоченного (○) карбида тантала  $\text{TaC}_y$  при  $T = 300$  К [94].

Еще одним нестехиометрическим соединением, упорядочение в котором изучалось с помощью измерения магнитной восприимчивости, является карбид титана  $\text{TiC}_y$ . Карбид  $\text{TiC}_y$  имеет самую широкую среди всех кубических карбидов область гомогенности  $0,48 \leq y \leq 1,00$  [1, 2], и в нем по экспериментальным структурным данным [102–107] и по результатам расчетов [3, 4, 107–109] образуются упорядоченные фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  и  $\text{Ti}_6\text{C}_5$ .

Согласно [65] карбид  $\text{TiC}_{0.96}$  является парамагнетиком с величиной восприимчивости, близкой к нулю; с ростом отклонения от стехиометрии восприимчивость  $\chi$  карбида титана повышается, причем в области  $\text{TiC}_{0.62}$ – $\text{TiC}_{0.70}$  восприимчивость почти не изменяется (см. рис. 5).

Исследования температурных зависимостей  $\chi(T)$  карбида титана с разным содержанием углерода [55, 89] обнаружили, что восприимчивость нелинейно растет с повышением температуры (рис. 13). Восприимчивость карбидов  $\text{TiC}_{0.83}$ ,  $\text{TiC}_{0.90}$ ,  $\text{TiC}_{0.925}$ ,  $\text{TiC}_{0.94}$  и  $\text{TiC}_{1.00}$  увеличивалась без каких-либо эффектов, свидетельствующих о фазовых превращениях. На зависимостях  $\chi(T)$  карбидов  $\text{TiC}_{0.50}$ ,  $\text{TiC}_{0.55}$ ,  $\text{TiC}_{0.59}$ ,  $\text{TiC}_{0.63}$ ,  $\text{TiC}_{0.68}$ ,  $\text{TiC}_{0.69}$  и  $\text{TiC}_{0.81}$  наблюдается аномальное понижение  $\chi$  при 750–950 К, а затем вновь рост  $\chi$  при дальнейшем повышении температуры (см. рис. 13). Дифракционные исследования показали, что эти изменения магнитной восприимчивости связаны с упорядочением и последующим разупорядочением карбида титана, которые происходят во время нагрева. Наличие небольшого гистерезиса в области превращения (см. рис. 13) позволяет считать, что упорядочение в карбиде титана является фазовым переходом, близким к первому роду.

Упорядочение карбида титана  $\text{TiC}_y$  сопровождается уменьшением магнитной восприимчивости на  $(40–120) \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$  в зависимости от состава карбида (рис. 14). Аналогичный эффект наблюдается при упорядочении карбидов ниобия и тантала: при температуре 300 К для  $\text{NbC}_{0.83}$  и  $\text{TaC}_{0.83}$  величина  $\Delta\chi = \chi_{\text{disord}} - \chi_{\text{ord}}$  равна  $76 \times 10^{-7}$  и  $39 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$  соответственно.

Попытка изучить влияние упорядочения на магнитную восприимчивость нестехиометрического карбида

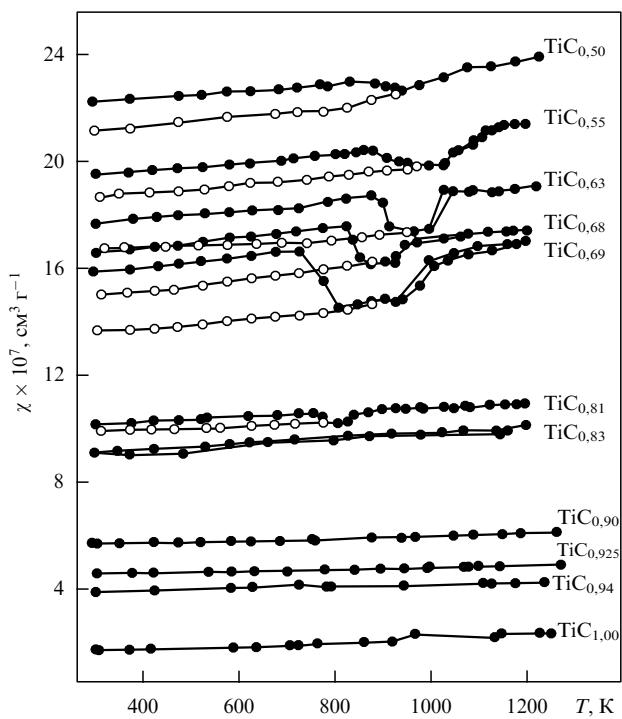


Рис. 13. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  нестехиометрического карбida титана  $TiC_y$  в неупорядоченном (●) и упорядоченном (○) состояниях [55, 89].

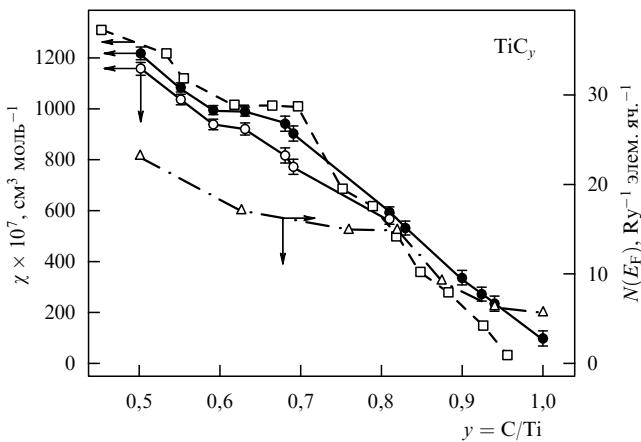


Рис. 14. Изменение магнитной восприимчивости  $\chi$  при 300 К и плотности электронных состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , в пределах области гомогенности кубического карбida титана  $TiC_y$ : восприимчивость неупорядоченного (●) и упорядоченного (○) карбida  $TiC_y$  по данным [55, 89]; □ — данные [65] по восприимчивости неупорядоченного карбida титана; △ — плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  [38].

титана была предпринята также в работе [71]. Восприимчивость измеряли при температуре от 300 до 1300 К. Для измерений использовали карбид  $TiC_{0.59}$ , закаленный от температуры 1270 К (скорость охлаждения неизвестна), и карбиды  $TiC_{0.59}$ ,  $TiC_{0.65}$  и  $TiC_{0.74}$ , отожженные при температуре от 1270 до 970 К со скоростью 50 К  $\text{ч}^{-1}$  и затем охлажденные до температуры 300 К в течение трех часов. В отожженных образцах предполагалось наличие упорядоченной фазы  $Ti_8C_5$  (по современным структурным данным такая упорядоченная фаза не существует). С

ростом температуры магнитная восприимчивость указанных образцов  $TiC_y$  незначительно увеличивалась. Единственная наблюдавшаяся особенность — излом зависимости  $\chi(T)$  закаленного карбida  $TiC_{0.59}$  и увеличение температурного коэффициента  $d\chi/dT$  при температуре около 1000 К. Зависимость  $\chi(T)$  отожженного карбida  $TiC_{0.59}$  является линейной. Восприимчивость закаленного карбida  $TiC_{0.59}$  в интервале 800–1000 К, где происходит упорядочение [55, 103], была измерена с шагом 100 К, поэтому авторы [71] не могли обнаружить отчетливый эффект упорядочения. Отсутствие на зависимости  $\chi(T)$  карбida  $TiC_{0.74}$  каких-либо эффектов упорядочения обусловлено тем, что  $TiC_{0.74}$  по составу находится за пределами областей гомогенности упорядоченных фаз. Действительно, основной упорядоченной фазой карбida титана является фаза  $Ti_2C$ , которая существует при  $T < 1000$  К в области  $TiC_{0.48} - TiC_{0.58-0.59}$ ; в интервале  $TiC_{0.63} - TiC_{0.67}$  может возникать упорядоченная фаза  $Ti_3C_2$  [105]. Изменение восприимчивости можно было бы, по-видимому, наблюдать на карбиде  $TiC_{0.65}$  при переходе из закаленного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное, но авторы [71] не измеряли восприимчивость неупорядоченного карбida  $TiC_{0.65}$ . Таким образом, в результате ошибочной методики эксперимента авторы [71] не смогли выяснить, как упорядочение влияет на магнитную восприимчивость нестехиометрического карбida титана.

Наименее изученное соединение из группы сильно нестехиометрических тугоплавких соединений — это карбид гафния  $HfC_y$ . Систематически он никогда не исследовался, и о его электронном и кристаллическом строении, о зависимостях его физических свойств от состава и температуры либо ничего неизвестно, либо имеются разрозненные данные 40–50-летней давности.

Долгое время в литературе не было экспериментальных сведений об упорядочении нестехиометрического карбida гафния  $HfC_y$ . Это обусловлено практической невозможностью прямого изучения структуры упорядоченных фаз карбida  $HfC_y$  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, поэтому общая интенсивность дифракционного спектра низка и сверхструктурные рефлексы практически невозможно наблюдать. Ядерный магнитный резонанс для изучения распределения атомов в кристаллической решетке  $HfC_y$  не применим, так как наиболее распространенные изотопы гафния  $^{180}Hf$ ,  $^{176}Hf$  и  $^{174}Hf$  и углерода  $^{12}C$  имеют ядра с нулевым спином, не обладающие магнитным и квадрупольным электрическим моментами.

Между тем теоретические расчеты [3, 4, 110, 111] показывают, что неупорядоченное состояние карбida  $HfC_y$  термодинамически равновесно при температуре выше 800 К, а при более низкой температуре в условиях термодинамического равновесия должны существовать упорядоченные фазы карбida гафния  $Hf_3C_2$  и  $Hf_6C_5$ . Неупорядоченный карбид  $HfC_y$ , закаленный от температуры  $\sim 2000$  К, может неопределенно долго существовать при  $T < 800$  К как метастабильно устойчивая неравновесная фаза, поскольку скорость диффузионных процессов при температуре ниже 800 К очень мала и

достижение равновесного упорядоченного состояния с помощью отжига крайне затруднено. Таким образом, теоретически предсказываемое упорядочение нестехиометрического карбида  $HfC_y$  очень трудно обнаружить экспериментально.

В связи с невозможностью прямого исследования упорядочения нестехиометрического карбида гафния  $HfC_y$  структурными методами, авторы работ [57, 90–92] применили косвенный метод изучения переходов беспорядок–порядок с помощью измерения магнитной восприимчивости. Они опирались на предшествующие исследования нестехиометрических карбидов ниобия и тантала [60, 61, 86, 87, 93, 94], показавшие, что магнитная восприимчивость  $\chi$  крайне чувствительна к изменениям электронной структуры, которыми сопровождаются переходы из неупорядоченного состояния в упорядоченное и обратно.

Для исследования использовали 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 при температуре от 2200 до 300 К со скоростью 2000 К мин<sup>-1</sup>. Все образцы были гомогенными 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 составляла  $2 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup>. Восприимчивость исследованного карбида гафния не зависела от напряженности магнитного поля, что указывает на отсутствие ферромагнитных примесей. Измерения проводили с выдержкой 1,5–2,0 часа при каждом значении температуры до установления постоянного значения  $\chi$ , не изменяющегося со временем.

Исследование зависимостей  $\chi(T)$  показало, что с повышением температуры восприимчивость карбидов  $HfC_{0,62}$ ,  $HfC_{0,80}$ ,  $HfC_{0,87}$ ,  $HfC_{0,90}$ ,  $HfC_{0,96}$  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  $\chi$  при 835–860 К, а затем вновь рост  $\chi$  при последующем повышении температуры (рис. 15). Согласно расчетам [4, 110], в карбиде гафния образуются упорядоченные фазы  $Hf_3C_2$  и  $Hf_6C_5$ , для которых температуры перехода  $T_{trans}$ , в зависимости от состава неупорядоченного карбида, составляют 600–800 К. Можно предположить, что наблюдаемое аномальное падение восприимчивости карбида гафния и последующий ее рост связаны с происходящими во время измерения упорядочением и последующим разупорядочением.

Наличие слабого гистерезиса в области равновесного перехода порядок–беспорядок позволяет считать, что упорядочение в  $HfC_y$  является фазовым превращением первого рода. Отметим такой интересный экспериментальный результат, как нулевая восприимчивость карбида  $HfC_{0,78}$ , сохраняющаяся в интервале температур от 910 до 980 К (см. рис. 15). Отсутствие каких-либо особенностей на зависимости  $\chi(T)$  карбида  $HfC_{0,80}$  (см. рис. 15) 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 близ-

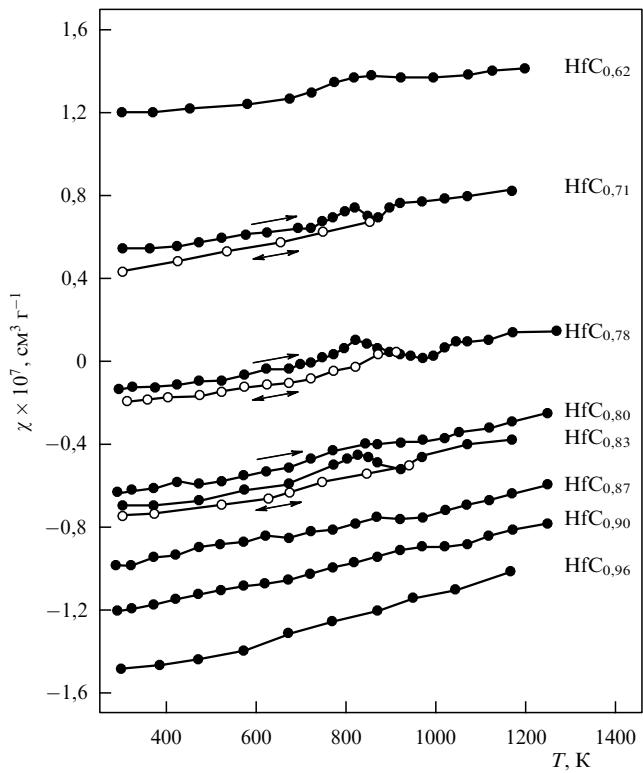
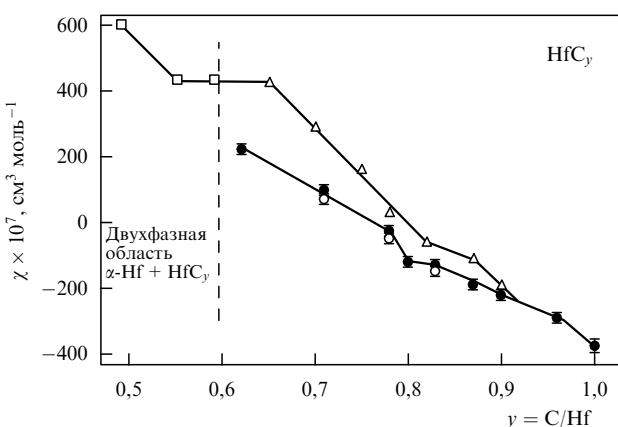


Рис. 15. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость  $\chi$  карбидов гафния  $HfC_y$  [57, 90–92]: неупорядоченное (●) и упорядоченное (○) состояния. Направление изменения температуры показано стрелками.

него или дальнего порядка порошок карбида  $HfC_{0,80}$  был дополнительно отожжен при  $T = 750$  К в течение 20 часов и изучен методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-200C [57, 92]. На электронограммах отдельных зерен карбида  $HfC_{0,80}$  наблюдались только системы точечных отражений от плоскостей обратной решетки кубической фазы  $HfC_y$ . Таким образом, электронография подтвердила отсутствие ближнего и дальнего порядка в распределении вакансий в карбиде  $HfC_{0,80}$ .

Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  от относительного содержания углерода в карбиде гафния  $HfC_y$  при  $T = 300$  К представлена на рис. 16. Ранее магнитную восприимчивость  $HfC_y$  в области его гомогенности при комнатной температуре изучали в [65]: близкий к стехиометрическому карбид гафния является диамагнитным; при отклонении от стехиометрии магнитная восприимчивость повышается, переходя от диамагнитных к парамагнитным значениям в области состава  $HfC_{0,82}$ . Согласно [57, 90, 91] восприимчивость карбида  $HfC_y$  в области  $0,6 < y < 0,9$  несколько меньше, чем измеренная в [65]; при  $y = 0,9$  данные [65] и [57, 90] по восприимчивости почти совпадают (см. рис. 16). Несколько завышенные значения восприимчивости карбида гафния, изученного в [65], могут быть связаны с наличием в нем малой (~0,01 ат. %) ферромагнитной примеси.

Упорядочение карбидов  $HfC_{0,71}$ ,  $HfC_{0,78}$  и  $HfC_{0,83}$  приводит к очень слабому уменьшению магнитной восприимчивости (см. рис. 16). Для карбида гафния влияние упорядочения на восприимчивость по величине заметно меньше, чем для карбидов ниобия, тантала и



**Рис. 16.** Изменение магнитной восприимчивости  $\chi$  в зависимости от состава карбida гафния  $HfC_y$  при  $T = 300$  К: восприимчивость однофазного ( $\Delta$ ) неупорядоченного карбida  $HfC_y$  и двухфазных ( $\square$ ) образцов ( $Hf + HfC_y$ ) [65]; восприимчивость неупорядоченного ( $\bullet$ ) и упорядоченного ( $\circ$ ) карбida  $HfC_y$  [90]; штриховая прямая — нижняя граница области гомогенности карбida гафния  $HfC_y$ .

титана: при  $T = 300$  К для  $HfC_{0.83}$  величина  $\Delta\chi = \chi_{\text{disord}} - \chi_{\text{ord}}$  равна всего лишь  $9 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ .

Магнитную восприимчивость  $\chi$  упорядоченного нестехиометрического карбida ванадия  $V_8C_7$  ( $VC_{0.875}$ ) измеряли в работах [112–114]. Исследованный карбид ванадия представлял собой нанокристаллический порошок, причем nanoструктура в нем была сформирована благодаря переходу беспорядок–порядок, при котором период базисной кубической кристаллической решетки со структурой  $B1$  скачкообразно увеличивался от 0,41638 до 0,41685 нм, т.е. почти на 0,0005 нм [114–117]. Измерения восприимчивости проводили в полях напряженностью 7,2, 8,05 и 8,8 кЭ в интервале температур 300–1200 К. Восприимчивость карбida ванадия не зависела от напряженности магнитного поля, что свидетельствовало об отсутствии в нем ферромагнитных примесей.

Температурная зависимость  $\chi(T)$  нанокристаллического упорядоченного карбida ванадия  $V_8C_7$  (рис. 17) в пределах точности измерений согласуется с данными [58] для крупнокристаллического неупорядоченного карбida  $VC_{0.88}$ , отличаясь только меньшей величиной темпера-

турного коэффициента  $d\chi/dT$ . На зависимости  $\chi(T)$  отсутствуют какие-либо явно выраженные особенности, свидетельствующие о разупорядочении при повышении температуры. Это, по-видимому, связано с тем, что максимальная температура измерения восприимчивости ( $\sim 1200$  К) меньше температуры перехода порядок–беспорядок  $V_8C_7$ – $VC_{0.875}$ , равной 1330–1420 К [99, 100, 118–122]. Таким образом, влияние упорядочения на магнитную восприимчивость нестехиометрического карбida ванадия, по существу, не исследовано. Магнитная восприимчивость нестехиометрического карбida циркония с учетом его структурного состояния также до сих пор не изучалась.

В целом результаты работ [55, 57, 60, 61, 86–94] показали, что магнитная восприимчивость нестехиометрических соединений весьма чувствительна к структурным фазовым превращениям беспорядок–порядок и порядок–беспорядок и может использоваться для их обнаружения. Наблюдавшиеся в этих работах изменения магнитной восприимчивости  $\chi$  обусловлены изменением состава нестехиометрических карбидов  $MC_y$ , с одной стороны, и эффектами упорядочения, с другой стороны. В следующих разделах рассмотрим возможные причины этих изменений.

#### 4. Влияние нестехиометрии на магнитную восприимчивость карбидов и нитридов

Как уже было отмечено, магнитная восприимчивость нестехиометрических соединений переходных d-металлов в большой степени подобна восприимчивости этих металлов и включает в себя те же, хотя и модифицированные основные вклады. В общем случае магнитную восприимчивость  $\chi$  проводящих веществ, не обладающих спонтанной намагниченностью, т.е. магнитным порядком, можно представить как

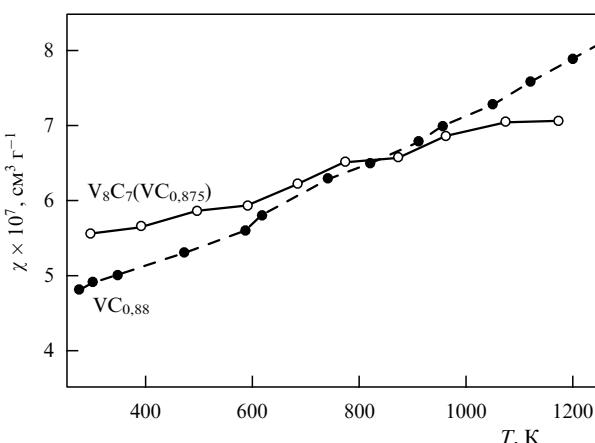
$$\chi = \chi_p^- + \chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{so}}, \quad (3)$$

где  $\chi_p^-$  — парамагнетизм Паули электронов проводимости, являющийся основным положительным вкладом в восприимчивость;  $\chi_{\text{orb}}$  — вклад в восприимчивость, связанный с орбитальным движением электронов;  $\chi_{\text{so}}$  — вклад, обусловленный спин-орбитальным связыванием. В релятивистском расчете [123] на примере ванадия показано, что по величине вклад  $\chi_{\text{so}}$  много меньше, чем два других вклада в восприимчивость, и потому им можно пренебречь; при расчете восприимчивости Ti, Zr и Hf в [33] вклад  $\chi_{\text{so}}$  также был принят пренебрежимо малым. Орбитальный вклад в восприимчивость  $\chi_{\text{orb}}$  можно разложить на следующие составляющие:

$$\chi_{\text{orb}} = \chi_d^- + \chi_{\text{VV-orb}} + \chi_p^+ + \chi_d^+, \quad (4)$$

где  $\chi_d^- = -(m_0/m^*)^2 \chi_p^-(0)/3$  — диамагнетизм Ландау электронов проводимости ( $m_0$  — масса свободного электрона;  $m^*$  — эффективная масса);  $\chi_{\text{VV-orb}}$  — орбитальный парамагнетизм Ван Флека;  $\chi_p^+$  и  $\chi_d^+$  — пара- и диамагнетизм ионных остовов (заполненных электронных оболочек). С учетом выражения (4) магнитную восприимчивость (3) переходных d-металлов можно записать в виде

$$\chi = \chi_p^- + \chi_d^- + \chi_{\text{VV-orb}} + \chi_p^+ + \chi_d^+. \quad (5)$$



**Рис. 17.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  нестехиометрического карбida ванадия:  $\bullet$  — неупорядоченный карбид  $VC_{0.88}$  [58],  $\circ$  — нанокристаллический упорядоченный карбид  $V_8C_7$  ( $VC_{0.875}$ ) [112–114].

Заметим, что три первых слагаемых в выражении (5) являются сложными интегральными функциями от распределений Ферми, дающих вероятность нахождения электрона в состоянии с определенной энергией  $E(\mathbf{k})$ , и от операторов спиновых или орбитальных моментов, матричные элементы которых связывают состояния электронов с разными волновыми векторами  $\mathbf{k}$ . Поэтому для теоретического вычисления восприимчивости нужно знать, как минимум, закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$  и волновые функции электронов.

В соответствии с (5) измеряемая магнитная восприимчивость нестехиометрических карбидов и нитридов  $MX_y$  переходных d-металлов IV и V групп также представляет собой сумму нескольких вкладов [1, 2, 124]:

$$\chi = \chi_p^- + \chi_d^- + \chi_{VV\text{-orb}}^+ + \chi_{pM}^+ + \chi_{dM}^+ + y(\chi_{pX}^+ + \chi_{dX}^+), \quad (6)$$

где  $\chi_{pM}^+ \equiv 0$  и  $\chi_{pX}^+ \equiv 0$ ; значения  $\chi_{dM}^+$  для  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$  и  $Ta^{5+}$  приведены в разделе 1, а для  $C^{4+}$  и  $N^{5+}$  величины оставшегося диамагнетизма  $\chi_{dX}^+$  равны  $-1,5 \times 10^{-7}$  и  $-1,0 \times 10^{-7}$  см $^3$  моль $^{-1}$  [52] соответственно. Разница в выражениях (5) и (6) для магнитной восприимчивости переходных металлов  $M$  и их нестехиометрических соединений  $MX_y$  состоит не только в появлении дополнительного слагаемого в (6), зависящего от концентрации неметаллических атомов  $X$  и учитывающего вклад их ионных остовов, но прежде всего в том, что распределение плотности электронных состояний по энергии в нестехиометрических соединениях существенно отличается от такового в металлах.

Из всех слагаемых уравнения (6) от температуры зависит только паулиевский парамагнетизм [125]:

$$\begin{aligned} \chi_p^-(T) &= 2N_A\mu_B^2 N(E_F) + \\ &+ \frac{\pi^2 k_B^2}{3} N_A\mu_B^2 \left\{ N''(E_F) - \frac{[N'(E_F)]^2}{N(E_F)} \right\} T^2, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $N'(E_F)$  и  $N''(E_F)$  — значения первой и второй производных плотности электронных состояний по энергии при  $E = E_F$ . Диамагнетизм Ландау  $\chi_d^-$  пропорционален парамагнетизму Паули  $\chi_p^-(0)$  при  $T = 0$  К. Если экстраполировать измеренную восприимчивость на  $T = 0$  К и ввести поправки на пара- и диамагнетизм ионных остовов, то полученная величина  $\chi^*(0)$  будет суммой двух парамагнитных и одного диамагнитного вкладов:  $\chi^*(0) = \chi_p^-(0) + \chi_d^-(0) + \chi_{VV\text{-orb}}^+$ . Из формулы (7) ясно, что при  $T = 0$  К парамагнетизм Паули непосредственно зависит только от плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ .

При уменьшении содержания углерода магнитная восприимчивость карбидов ниобия  $NbC_y$  и тантала  $TaC_y$  понижается, достигая минимума для  $NbC_{0,83}$  (см. рис. 10) и  $TaC_{0,78}$  (см. рис. 12); зависимость величины  $\chi^*(0)$  от состава этих карбидов имеет такой же вид. Орбитальный парамагнетизм Ван Флека  $\chi_{VV\text{-orb}}^+$  всегда положителен и при отклонении состава неупорядоченных карбидов  $NbC_y$  и  $TaC_y$  от стехиометрического может только увеличиваться из-за искажения симметрии ближайшего окружения атомов металла и существенной несферичности волновых функций электронов. Поэтому наблюдаемое снижение восприимчивости карбидов  $NbC_y$  и  $TaC_y$  и изменение ее знака при уменьшении содержания углерода можно объяснить только изменением величины вкладов  $\chi_p^-$  и  $\chi_d^-$ .

Электронный энергетический спектр карбидов переходных металлов V группы образуют две перекрывающиеся полосы, соответствующие взаимодействиям  $M\text{-C}$  и  $M\text{-M}$ . Высокоэнергетическая  $M\text{-M}$ -полоса даже в стехиометрическом карбиде заполнена менее чем наполовину. При отклонении состава карбида от стехиометрии степень заполнения  $M\text{-M}$ -полосы изменяется и плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  снижается [45, 126, 127]; следствием этого является уменьшение величины  $\chi_p^-$ . По мере приближения к нижней границе области гомогенности полоса  $M\text{-M}$  оказывается почти пустой. Согласно [125] эффективная масса колективизированных электронов быстро уменьшается при уменьшении степени заполнения энергетической полосы, если полоса занята менее чем наполовину. Это приводит к увеличению диамагнетизма. Отклонение состава карбидов  $NbC_y$  и  $TaC_y$  от стехиометрии также сопровождается уменьшением эффективной массы электронов проводимости и, как следствие, быстрым возрастанием диамагнетизма электронного газа. При появлении незаполненных электронных уровней в области перекрывания  $M\text{-C}$ - и  $M\text{-M}$ -полос эффективная масса электронов начинает расти, а диамагнитный вклад уменьшается. Результатом такого изменения плотности электронных состояний  $N(E_F)$  и эффективной массы  $m^*$  является минимум восприимчивости, соответствующий области перекрывания полос  $M\text{-C}$  и  $M\text{-M}$ . Для неупорядоченных карбидов  $NbC_y$  ( $0,79 \leq y \leq 0,87$ ) и  $TaC_y$  ( $0,76 < y < 0,83$ ) величина  $\chi^*(0) = \chi_p^- + \chi_d^-$  меньше нуля. Это возможно в том и только в том случае, если диамагнетизм Ландау  $\chi_d^-$  электронов проводимости по абсолютной величине преувеличивает паулиевский парамагнетизм  $\chi_p^-$ . Поскольку  $\chi_d^- = -(m_0/m^*)^2 \chi_p^-(0)/3$ , то  $|\chi_d^-| > \chi_p^-$ , если  $m_0/m^* > \sqrt{3}$ . Таким образом, значительный диамагнетизм неупорядоченных нестехиометрических карбидов ниобия и тантала обусловлен малой эффективной массой электронов проводимости. В целом изменение магнитной восприимчивости неупорядоченных карбидов ниобия и тантала связано с изменением пара- и диамагнетизма электронов проводимости.

Концентрационную зависимость восприимчивости  $\chi(y)$  карбида  $NbC_y$  можно сопоставить с изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  в зависимости от состава карбида. Такая зависимость была получена авторами [45], которые в приближении когерентного потенциала методом Корринги–Кона–Ростокера (ККР–КП) рассчитали зонную структуру карбида  $NbC_y$  с разным содержанием углерода. Согласно [45] для карбида ниобия  $NbC_y$  зависимость  $N(E_F)$  от  $y$  имеет четко выраженный минимум, соответствующий карбиду  $NbC_{0,83}$ . По данным зонного расчета [50], выполненного методом ЛКАО–КП (линейная комбинация атомных орбиталей — приближение когерентного потенциала), минимум  $N(E_F)$  соответствует карбиду  $NbC_{0,85}$ . Результаты [45, 50] хорошо согласуются с экспериментальной зависимостью  $\chi(y)$  неупорядоченного карбида ниобия  $NbC_y$  (см. рис. 10).

Рассмотрим теперь влияние нестехиометрии на магнитную восприимчивость неупорядоченных нестехиометрических карбидов титана  $TiC_y$  и гафния  $HfC_y$ .

При уменьшении содержания углерода у магнитная восприимчивость карбидов  $TiC_y$  и  $HfC_y$  увеличивается (см. рис. 14 и 16); величины  $\chi^*(0)$  как функции состава

карбидов изменяются аналогичным образом. Орбитальный парамагнетизм Ван-Флека  $\chi_{VV\text{-}orb}$  положителен и при отклонении состава карбидов от стехиометрического растет из-за искажения симметрии ближайшего окружения металлических атомов. Расчет зонной структуры карбидов  $TiC_y$  и  $ZrC_y$  методом ККР–КП [38, 45] показал, что при отклонении состава карбида  $MC_y$  от стехиометрического распределение плотности электронных состояний  $N(E)$  изменяется — кривая  $N(E)$  становится менее структурированной и все пики постепенно сглаживаются. В первую очередь уменьшается степень заполнения  $M\text{--}C$ -полосы и снижается интенсивность пиков, в которые основной вклад вносят р-электроны неметалла. Вблизи минимума плотности состояний между  $M\text{--}C$ - и  $M\text{--}M$ -полосами появляются вакансационные пики, заполняемые в основном электронами, высвобождающимися из связей  $M\text{--}C$ . Отклонение от стехиометрии и появление вакансий в наименьшей степени влияет на высокоэнергетические пики, расположенные выше уровня Ферми, т.е. на полосу проводимости, имеющую преимущественно металлический характер. Уровень Ферми незначительно смещается в область меньших энергий, где расположены вакансационные пики, и плотность состояний  $N(E_F)$  на нем увеличивается [38, 45, 64, 128], приводя к росту величины  $\chi_p^-(0)$ . Для карбида гафния расчет зонной структуры отсутствует, но исходя из подобия карбидов титана, циркония и гафния можно предположить, что качественно плотность состояний  $N(E)$  в зависимости от состава  $HfC_y$  изменяется так же, как в  $TiC_y$  и  $ZrC_y$  и отклонение от стехиометрии сопровождается ростом  $N(E_F)$ . Это согласуется с увеличением восприимчивости неупорядоченного карбида  $HfC_y$  при уменьшении содержания углерода. Полоса проводимости  $M\text{--}M$  в карбидах переходных металлов IV группы заполнена менее чем наполовину, поэтому изменение ее заполнения сопровождается ростом эффективной массы коллективизированных электронов и, следовательно, уменьшением (по абсолютной величине) диамагнетизма Ландау. Таким образом, при отклонении состава карбидов  $TiC_y$  и  $HfC_y$  от стехиометрического к нижней границе области гомогенности положительные вклады  $\chi_{VV\text{-}orb}$  и  $\chi_p^-(0)$  растут, а отрицательный вклад  $\chi_d^-$  уменьшается по абсолютной величине; следствием этого является наблюдаемая общая тенденция к увеличению магнитной восприимчивости неупорядоченных карбидов  $TiC_y$  и  $HfC_y$  при уменьшении  $y$ .

Наличие на зависимости  $\chi(y, 300)$  неупорядоченного карбида  $TiC_y$  участка, где восприимчивость слабо изменяется с составом ( $0,59 \leq y \leq 0,63$ , см. рис. 14), указывает, что в этой области плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  мало зависит от состава карбида. Это согласуется с результатами теоретического расчета электронной структуры  $TiC_y$  [38], согласно которым в стехиометрическом карбиде  $TiC_{1,00}$  уровень Ферми расположен в минимуме плотности состояний, т.е. в области перекрывания подполос  $Ti\text{--}C$  и  $Ti\text{--}Ti$ ; с ростом концентрации вакансий ( $1 - y$ ) от 0 до 0,5 энергия Ферми  $E_F$  понижается от 0,69 до 0,66 Ry (от 9,4 до 9,0 эВ), а плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  в расчете на одну элементарную ячейку увеличивается от 5 до 23 Ry<sup>-1</sup> (от 0,092 до 0,423 эВ<sup>-1</sup> форм. ед.<sup>-1</sup> или от 0,05 до 0,282 эВ<sup>-1</sup> атом<sup>-1</sup>) (см. рис. 14). Рост концентрации вакансий сопровождается сглаживанием всех острых пиков в плотности состояний (особенно в

области ниже  $E_F$ ), уменьшением степени заполнения низкоэнергетической полосы  $Ti\text{--}C$ -взаимодействий, слабым изменением формы высокоэнергетической полосы  $Ti\text{--}Ti$ -взаимодействий и появлением области минимума плотности состояний вакансационного пика. Этот пик с ростом концентрации вакансий увеличивается по интенсивности и при этом размывается. На рассчитанной в [38] зависимости плотности состояний  $N(E_F)$  от относительного содержания углерода  $y$  в карбиде  $TiC_y$  имеется почти горизонтальный участок (см. рис. 14) с  $N(E_F) \approx \approx 15 - 17 \text{ Ry}^{-1}$  ( $0,152 - 0,192 \text{ эВ}^{-1}$  атом<sup>-1</sup>), который соответствует области составов  $TiC_{0,82} - TiC_{0,625}$ , т.е. той же области, в которой на концентрационной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(y, 300)$  неупорядоченного карбида титана тоже наблюдается участок, близкий к горизонтальному (см. рис. 14).

Для неупорядоченного карбида  $HfC_y$  с  $y \geq 0,76$  величина  $\chi^*(0) = \chi_p^-(0) + \chi_d^- + \chi_{VV\text{-}orb}$  отрицательна (см. рис. 16). Это возможно только в том случае, если диамагнетизм Ландау  $\chi_d^-$  по абсолютной величине пре-восходит паулиевский парамагнетизм  $\chi_p^-$ , т.е. при  $m_0/m^* > \sqrt{3}$ . Таким образом, диамагнетизм неупорядоченного карбида  $HfC_y$  при  $y \geq 0,76$  обусловлен малой эффективной массой электронов проводимости.

Диамагнетизм нестехиометрических карбидов  $NbC_y$  ( $y < 0,9$ ),  $TaC_y$  ( $y < 0,9$ ) и  $HfC_y$  ( $y > 0,76$ ), обусловленный большим вкладом в восприимчивость диамагнетизма электронов проводимости вследствие малой эффективной массы последних, существенно отличает эти карбиды от переходных металлов, на основе которых они образованы. Действительно, в переходных металлах диамагнетизм электронов проводимости, которыми являются s-электроны, невелик [7]. Что касается d-электронов, то в переходных металлах они сильно локализованы и их роль в проводимости мала; кроме того, d-электроны имеют большую эффективную массу.

Магнитная восприимчивость карбида циркония  $ZrC_y$  монотонно понижается с ростом содержания углерода в карбиде (см. рис. 5). Этот результат согласуется с расчетами зонной структуры  $ZrC_y$  [45], согласно которым плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  при переходе от  $ZrC_{0,60}$  к  $ZrC_{1,00}$  уменьшается от 0,33 до 0,09 эВ<sup>-1</sup> форм. ед.<sup>-1</sup> (или от 17,8 до 5,1 Ry<sup>-1</sup> в расчете на элементарную ячейку). В случае нитрида циркония  $ZrN_y$  из расчетов [45] следует наличие максимума  $N(E_F)$ , соответствующего нитриду  $ZrN_{0,65}$ . На экспериментальной зависимости  $\chi(y, 300)$  нитрида циркония [65] (см. рис. 5) какие-либо экстремумы отсутствуют, однако с учетом данных [45] и общих представлений об электронном энергетическом спектре нестехиометрических соединений  $MX_y$  с кубической структурой  $B1$  на зависимости  $\chi(y)$  при  $y < 0,8$  должен наблюдаться экстремум.

В целом из рассмотренных данных следует, что влияние нестехиометрии на магнитную восприимчивость карбидов и нитридов переходных d-металлов непротиворечиво объясняется трансформацией электронного энергетического спектра этих соединений.

## 5. Ближний и дальний порядок

Каковы причины наблюдаемого понижения магнитной восприимчивости нестехиометрических карбидов  $NbC_y$ ,  $TaC_y$ ,  $HfC_y$  и  $TiC_y$  при упорядочении?

Понижение восприимчивости  $\chi$  при упорядочении возможно, если эффективная масса коллективизированного электрона в упорядоченном карбиде меньше, чем в неупорядоченном, т.е. при  $m_{\text{ord}}^* < m_{\text{disord}}^*$ . Если изменение эффективной массы электронов проводимости при упорядочении мало, то уменьшение восприимчивости может быть связано с изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . Однако для карбида ниobia величина  $N(E_F)$  при упорядочении изменяется очень слабо [48, 129, 130], и нет оснований считать, что в карбидах tantalа, титана и гафния ситуация будет другой. Таким образом, уменьшение плотности электронных состояний на уровне Ферми как причину понижения  $\chi$  карбидов при переходах беспорядок – порядок можно исключить.

Наиболее вероятной причиной снижения восприимчивости при упорядочении может быть изменение вклада орбитального парамагнетизма, связанное с формированием ближнего порядка [60, 94]. Близкий порядок обязательно возникает при образовании дальнего порядка, т.е. при упорядочении. В работах [131, 132] такой близкий порядок назван сверхструктурным.

Магнитная восприимчивость нестехиометрических соединений  $MX_y$  с базисной структурой *B1* в основном определяется электронной подсистемой металлических атомов. В неупорядоченном нестехиометрическом карбиде близкий порядок отсутствует, и ближайшее окружение металлического атома может иметь различную симметрию, тогда как в упорядоченном карбиде возможно существование лишь нескольких (часто — всего одного) типов ближайшего окружения атомов металла. Поскольку усредненная по позициям симметрия ближайшего окружения металлических атомов в упорядоченном карбиде выше, чем в неупорядоченном, вклад орбитального парамагнетизма Ван Флека в восприимчивость упорядоченного карбida по величине меньше, чем аналогичный вклад в  $\chi$  неупорядоченного карбida. Подтверждением влияния симметрии ближайшего окружения на величину магнитной восприимчивости может служить расчет параметров близкого порядка из экспериментальных данных по магнитной восприимчивости; методика такого расчета была предложена в работах [60, 86, 133].

Экспериментальные зависимости  $\chi(y, T)$  карбидов  $MC_y$  при температуре от 300 К до значения температуры начала перехода беспорядок – порядок или порядок – беспорядок описываются функцией вида

$$\chi(y, T) = a(y) + b(y)T^2, \quad (8)$$

соответствующей температурной зависимости паулиевского парамагнетизма (7).

В работах [60, 86, 133] кристаллическую решетку нестехиометрического соединения  $MX_y$  с кубической структурой *B1* представляли как набор невзаимодействующих кластеров  $P_i$  в виде октаэдров из шести заполненных или вакантных узлов неметаллической подрешетки с атомом металла в центре. В работах [1, 2, 124, 133, 134] показано, что такой октаэдрический кластер позволяет учесть наиболее важные для сильно нестехиометрических соединений межатомные взаимодействия металл–неметалл и многочастичные корреляции в первой координационной сфере атома металла, а также все без исключения узлы кристаллической решетки. В неупорядоченном соединении  $MX_y$  атомы внедрения и вакансию распределены статистически, поэтому вероятности кластеров  $P_i(y)$  зависят только от состава соединения и описываются биномиальным распределением; вероятности кластеров, содержащих  $n$  вакансий и  $6 - n$  атомов внедрения, определяются как

$$P_i(y) = P_i^{\text{bin}}(y) = y^{6-n}(1-y)^n. \quad (9)$$

Если магнитную восприимчивость (8) неупорядоченного карбida выразить через восприимчивости  $\chi_i = a_i + b_i T^2$  отдельных кластеров как

$$\chi(y, T) = \sum_i \chi_i(T) \lambda_i P_i(y), \quad (10)$$

то зная вероятности  $P_i(y)$  и экспериментальные коэффициенты  $a(y)$  и  $b(y)$  для нескольких неупорядоченных карбидов с разным содержанием неметаллических атомов внедрения, можно рассчитать коэффициенты  $a_i$  и  $b_i$  для каждого кластера (в (10)  $\lambda_i$  есть число эквивалентных конфигураций кластера, в котором  $n$  узлов из шести являются вакантными и который имеет  $i$ -ю конфигурацию взаимного расположения атомов и вакансий). Действительно, уравнение (10) с учетом (8) можно представить в виде

$$\chi(y, T) = \sum_i (a_i + b_i T^2) \lambda_i P_i(y), \quad (11)$$

откуда

$$a(y) = \sum_i a_i \lambda_i P_i(y), \quad b(y) = \sum_i b_i \lambda_i P_i(y). \quad (12)$$

Подставляя рассчитанные значения  $P_i(y) = P_i^{\text{bin}}(y)$  в выражения (12), записанные для неупорядоченного соединения  $MX_y$ , можно найти коэффициенты  $a_i$  и  $b_i$ . Затем, используя экспериментальные коэффициенты  $a(y)$  и  $b(y)$  для упорядоченного нестехиометрического соединения, найденные значения  $a_i$  и  $b_i$ , а также условия нормировки  $\sum_i \lambda_i P_i(y) = 1$  и  $\sum_i \ell_i \lambda_i P_i(y) = y$  ( $\ell_i = (6 - n)/6$  — доля узлов, занятых атомами углерода, в кластере с  $i$ -й конфигурацией), можно вычислить вероятности кластеров  $P_i^{\text{ord}}(y)$  в упорядоченном нестехиометрическом соединении.

Параметры близкого порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для первой и второй координационных сфер неметаллической подрешетки (в случае карбидов — подрешетки углерода) находят по формуле

$$\alpha_j = 1 - \frac{P_{X-\square}^{\text{ord}(j)}}{P_{X-\square}^{\text{bin}}}, \quad (13)$$

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

$$P_{X-\square}^{\text{ord}(j)} = \sum_i n_i^{(j)} \lambda_i P_i^{\text{ord}}(y), \quad (14)$$

где  $n_i^{(j)}$  — относительная доля пар "атом углерода – вакансия" в  $j$ -й координационной сфере кластера с  $i$ -й конфигурацией. Значения коэффициентов  $\lambda_i$ ,  $\ell_i$  и  $n_i^{(j)}$

**Таблица 2.** Параметры ближнего порядка в упорядоченных нестехиометрических карбидах  $TiC_y$ ,  $HfC_y$ ,  $NbC_y$  и  $TaC_y$ , определенные методом магнитной восприимчивости [55, 57, 60, 94]

| Состав       | Экспериментальные параметры ближнего порядка |                      | Тип и пространственная группа упорядоченной фазы | Теоретические параметры ближнего порядка в идеальной упорядоченной фазе |            | Максимальный теоретический параметр дальнего порядка $\eta_{\max}$ | Экспериментальный параметр дальнего порядка $\eta$ |
|--------------|--|----------------------|--|---|------------|--|--|
|              | $\alpha_1 \pm 0,005$                         | $\alpha_2 \pm 0,005$ |  | $\alpha_1$  | $\alpha_2$ |  |  |
| $NbC_{0,81}$ | -0,153                                       | -0,137               | $Nb_6C_5 (C2/m)$                                 | -0,2  | -0,2       | 0,97   | 0,87–0,92  |
| $NbC_{0,83}$ | -0,132                                       | -0,126               | $Nb_6C_5 (C2/m)$                                 | -0,2  | -0,2       | 0,996  | 0,80–0,82  |
| $NbC_{0,88}$ | -0,064                                       | -0,040               | $Nb_6C_5 (C2/m)$                                 | -0,2  | -0,2       | 0,72   | 0,39–0,49  |
| $TaC_{0,82}$ | -0,080                                       | -0,086               | $Ta_6C_5 (C2/m?)$                                | -0,2  | -0,2       | 0,984  | 0,65–0,68  |
| $TaC_{0,83}$ | -0,063                                       | -0,080               | $Ta_6C_5 (C2/m?)$                                | -0,2  | -0,2       | 0,996  | 0,57–0,64  |
| $TaC_{0,85}$ | -0,059                                       | -0,043               | $Ta_6C_5 (C2/m?)$                                | -0,2  | -0,2       | 0,90   | 0,44–0,52  |
| $TiC_{0,50}$ | 0  | -0,793               | $Ti_2C (R\bar{3}m, Fd\bar{3}m)$                  | 0   | -1,0       | 1,00   | 0,89   |
| $TiC_{0,55}$ | 0  | -0,700               | $Ti_2C (R\bar{3}m, Fd\bar{3}m)$                  | 0   | -1,0       | 0,90   | 0,83   |
| $TiC_{0,59}$ | 0,004  | -0,668               | $Ti_2C (R\bar{3}m, Fd\bar{3}m)$                  | 0   | -1,0       | 0,82   | 0,80   |
| $TiC_{0,63}$ | -0,055                                       | -0,406               | $Ti_3C_2 (C222_1)$                               | -0,125  | -0,5       | 0,945  | 0,68–0,92  |
| $TiC_{0,68}$ | -0,053                                       | -0,394               | $Ti_3C_2 (C222_1)$                               | -0,125  | -0,5       | 0,96   | 0,64–0,88  |
| $TiC_{0,69}$ | -0,011                                       | -0,441               | $Ti_3C_2 (C222_1)$                               | -0,125  | -0,5       | 0,93   | 0,29–0,92  |
| $TiC_{0,81}$ | -0,093                                       | -0,096               | $Ti_6C_5 (C2/m, P3_1, C2)$                       | -0,2  | -0,2       | 0,972  | 0,72–0,73  |
| $HfC_{0,71}$ | -0,207                                       | -0,001               | $M_3C_2 (P2, Imm)$                               | -0,25   | 0          | 0,87   | 0,88   |
| $HfC_{0,78}$ | -0,123                                       | -0,001               | $M_3C_2 (P2, Imm)$                               | -0,25   | 0          | 0,66   | 0,62   |
| $HfC_{0,83}$ | -0,079                                       | -0,023               | $M_6C_5 (C2/m, P3_1, C2)$                        | -0,2  | -0,2       | 0,996  | 0,34–0,63  |

для нестехиометрических соединений с кубической структурой  $B1$  при использовании октаэдрического кластера приведены в [1, 2, 55].

Согласно [133, 134] для корректного описания нестехиометрических соединений  $MX_y$  в области  $0,7 \leq y \leq 1,0$  достаточно учесть четыре конфигурации октаэдрического кластера: комплектный (не содержащий вакансий) кластер с вероятностью  $P_0$ ; кластер с одной вакансией, имеющий вероятность  $P_1$ ; кластеры с двумя несмежными и двумя смежными вакансиями, имеющие вероятности  $P_2$  и  $P_3$ . Карбид титана  $TiC_y$  имеет более широкую область гомогенности, чем карбиды ниобия, tantalа и гафния, поэтому для его корректного описания в области  $0,5 \leq y \leq 1,0$  нужно учесть восемь конфигураций [1, 2] октаэдрического кластера: четыре уже описанные конфигурации с вероятностями  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$ ; кластеры, имеющие вероятности  $P_4$  и  $P_5$  и содержащие по три вакансии, а также кластеры, содержащие по четырем вакансиям и имеющие вероятности  $P_6$  и  $P_7$ .

С использованием экспериментальных зависимостей  $\chi(y, T)$  в работах [55, 57, 60, 86, 94] из уравнения (8) были найдены коэффициенты  $a$  и  $b$  для карбидов  $NbC_y$ ,  $TaC_y$ ,  $TiC_y$  и  $HfC_y$  различного состава в неупорядоченном и упорядоченном состояниях и затем рассчитаны вероятности кластеров  $P_i(y)$  в упорядоченных карбидах. Далее с помощью уравнений (13) и (14) были оценены параметры ближнего порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . Найденные параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в упорядоченных карбидах  $NbC_y$ ,  $TaC_y$ ,  $TiC_y$  и  $HfC_y$  приведены в табл. 2.

Сопоставление рассчитанных значений  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  с теоретически определенными параметрами ближнего порядка для всех сверхструктур, образование которых возможно в нестехиометрических соединениях внедрения, позволяет высказать предположения о типе и симметрии образующихся упорядоченных фаз карбидов ниобия, tantalа, гафния и титана. Идея сопоставления параметров ближнего и дальнего порядка и методика оценки параметра дальнего порядка были впервые реализованы в работах по изучению магнитной восприимчивости карбидов титана и гафния [55, 57, 89–92].

В карбидах ниобия и tantalа, а также в карбидах  $TiC_{0,81}$  и  $HfC_{0,83}$  оба параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  отрицательны, близки по абсолютной величине и больше, чем -0,2. Такое сочетание параметров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  соответствует сверхструктуре типа  $M_6C_5$  с моноклинной или тригональной симметрией [131, 132]. В карбидах  $HfC_{0,71}$  и  $HfC_{0,78}$  параметры  $\alpha_1 < 0$  и  $\alpha_2 \approx 0$ . Это сочетание параметров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  возможно только для упорядоченной фазы типа  $M_3C_2$  с орторомбической (пр. гр.  $Imm$ ) или моноклинной (пр. гр.  $P2$ ) структурами [131, 132].

В карбидах  $TiC_{0,50}$ ,  $TiC_{0,55}$  и  $TiC_{0,59}$  параметры  $\alpha_1 \approx 0$  и  $-1 < \alpha_2 < -0,65$ . Это сочетание  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  возможно только для упорядоченной фазы  $Ti_2C$  с тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) или кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) симметрией. Действительно, в этих сверхструктурах  $Ti_2C$  стехиометрического состава ( $y_{st} = 1/2$ ) предельные значения параметров ближнего порядка  $\alpha_1(y_{st}, \eta_{\max})$  и  $\alpha_2(y_{st}, \eta_{\max})$  равны соответственно 0 и -1 [1, 2]. В карбидах  $TiC_{0,63}$ ,  $TiC_{0,68}$  и  $TiC_{0,69}$  оба параметра ближнего порядка отрицательны ( $-0,06 \leq \alpha_1 \leq -0,01$ ,  $\alpha_2 \approx -0,4$ ), что возможно только при образовании ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктуры типа  $M_3C_2$  [1, 2]. Для этой сверхструктуры всегда выполняется соотношение  $\alpha_2 < \alpha_1 < 0$  и при стехиометрическом составе ( $y_{st} = 2/3$ ) предельные значения параметров  $\alpha_1(y_{st}, \eta_{\max})$  и  $\alpha_2(y_{st}, \eta_{\max})$  равны соответственно  $-1/8$  и  $-1/2$ .

Соотношение между параметрами сверхструктурного ближнего порядка  $\alpha_j$  и параметром дальнего порядка  $\eta$  в неметаллической подрешетке соединения  $MC_y$  описывается формулой

$$\alpha_j(y, \eta) = -\frac{\eta^2(1-y_{st})(m_{21}^{(j)} - y_{st})}{y(1-y)}, \quad (15)$$

где  $m_{21}^{(j)}$  — коэффициент, равный относительному числу занятых узлов в  $j$ -й координационной сфере, центром которой является вакантный узел. Для сверхструктур типа  $M_2C$  с пр. гр.  $R\bar{3}m$  и  $Fd\bar{3}m$  значения коэффициентов  $m_{21}^{(j)}$  в первой и второй координационных сферах равны  $1/2$  и  $1$ ; для сверхструктур типа  $M_3C_2$  с пр. гр.  $Imm$  и  $P2$

$m_{21}^{(1)} = 5/6$  и  $m_{21}^{(2)} = 2/3$ ; для сверхструктуры типа  $M_3C_2$  с пр. гр.  $C22_1$  эти коэффициенты составляют  $3/4$  и  $1$  соответственно; наконец, для сверхструктур типа  $M_6C_5$  с пр. гр.  $C2/m$ ,  $P3_1$  и  $C2$  оба коэффициента равны  $1$  [2].

Найденные из измерений магнитной восприимчивости параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  характеризуют общий (сверхструктурный и корреляционный) ближний порядок. Если предположить, что вклад корреляционного ближнего порядка пренебрежимо мал, то тогда с помощью формулы (15) можно оценить величину параметра дальнего порядка  $\eta$  в образцах карбидов ниobia, тантала, гафния и титана после измерения восприимчивости. При расчете  $\eta$  в карбидах  $HfC_{0,71}$  и  $HfC_{0,78}$  авторы [57] использовали значения параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  в первой координационной сфере, поскольку в упорядоченной фазе  $M_3C_2$  (пр. гр.  $Imm$  и  $P2$ ) параметр  $\alpha_2 \equiv 0$  и не зависит от величины  $\eta$ . Для расчета параметра дальнего порядка в карбидах  $TiC_{0,50}$ ,  $TiC_{0,55}$  и  $TiC_{0,59}$  [55] использовали значения параметра ближнего порядка  $\alpha_2$  во второй координационной сфере, так как для упорядоченной фазы  $Ti_2C$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$  и  $Fd\bar{3}m$ ) параметр  $\alpha_1$  не зависит от  $\eta$ . При расчете величины  $\eta$  в остальных карбидах использовали параметры ближнего порядка в первой и второй координационных сферах. Оцененные из экспериментальных данных значения параметра  $\eta$  меньше максимальной теоретически возможной величины параметра дальнего порядка  $\eta_{max}$  в полностью упорядоченных карбидах (см. табл. 2). Максимальная величина параметра дальнего порядка в той или иной упорядоченной фазе зависит только от типа сверхструктуры  $M_{2t}X_{2t-1}$  и состава упорядочивающегося соединения  $MX_y$  и определяется [1, 2] как

$$\eta_{max}(y) = \begin{cases} 2t(1-y) & \text{при } y \geq \frac{2t-1}{2t}, \\ \frac{2ty}{2t-1} & \text{при } y < \frac{2t-1}{2t}. \end{cases} \quad (16)$$

Таким образом, в изученных образцах достигнута довольно большая, но не максимальная степень упорядочения нестехиометрических карбидов.

Полученные в работах [55, 57, 60, 86–94] температурные зависимости восприимчивости  $\chi(T)$  нестехиометрических неупорядоченных и упорядоченных карбидов  $NbC_y$ ,  $TaC_y$ ,  $TiC_y$  и  $HfC_y$ , определенные из них значения температуры превращений беспорядок–порядок и сделанные выводы о типе сверхструктур, образующихся в этих карбидах, неплохо согласуются с фазовыми диаграммами систем  $Nb$ – $C$ ,  $Ta$ – $C$ ,  $Ti$ – $C$  и  $Hf$ – $C$  [1–4, 107, 109, 135].

Таким образом, предложенный в работах [60, 86] метод позволяет количественно оценить параметры ближнего и дальнего порядка из температурных зависимостей магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений, т.е. получить информацию о тонких особенностях их кристаллической структуры. Вместе с тем нужно отметить следующее. Метод анализа магнитной восприимчивости [60, 86] основан на предположении о том, что в неупорядоченных нестехиометрических соединениях ближний порядок отсутствует. Однако даже при температуре, превышающей температуру перехода порядок–беспорядок  $T_{trans}$ , когда дальний порядок исчезает, ближний порядок сохраняется. Свидетельством этого являются, например, результаты исследования ближнего порядка в неупорядоченных карбидах

титана, ванадия и ниobia методом диффузного рассеяния электронов или нейтронов [136–141]. Поэтому для более корректной оценки параметров ближнего порядка из магнитной восприимчивости нужно учитывать имеющийся в неупорядоченной фазе ближний порядок, который можно определить в дополнительном эксперименте по упругому рассеянию нейтронов.

## 6. Магнитная восприимчивость нестехиометрического монооксида титана

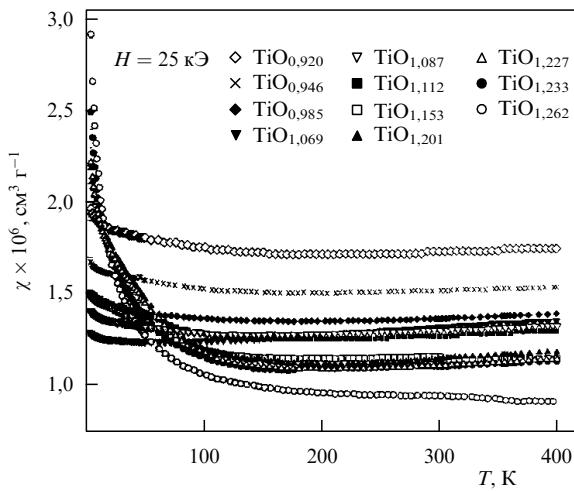
Влияние нестехиометрии на магнитную восприимчивость кубического монооксида титана  $TiO_y$  по результатам ранних работ [78–82] было рассмотрено в разделе 2. Наиболее надежные результаты по магнитной восприимчивости хорошо аттестованного неупорядоченного кубического монооксида титана  $TiO_y$  ( $0,920 \leq y \leq 1,262$ ) получены недавно в работах [83, 84]. Уникальность кристаллической структуры (наличие двойной дефектности) и отличающееся от других нестехиометрических соединений поведение магнитной восприимчивости требует отдельного обсуждения этого соединения.

Измерения электропроводности образцов  $TiO_y$ , проведенные в [83, 84] при температурах 4,2 и 77–300 К, показали, что в зависимости от содержания кислорода монооксид титана может иметь электронную проводимость или быть полупроводником. Однако узкий температурный интервал измерения проводимости не позволил надежно оценить ширину запрещенной зоны монооксидов  $TiO_y$  с  $y \geq 1,087$ . Для определения ширины запрещенной зоны и более детального исследования электронного строения  $TiO_y$  авторы [83, 84] изучили его магнитную восприимчивость.

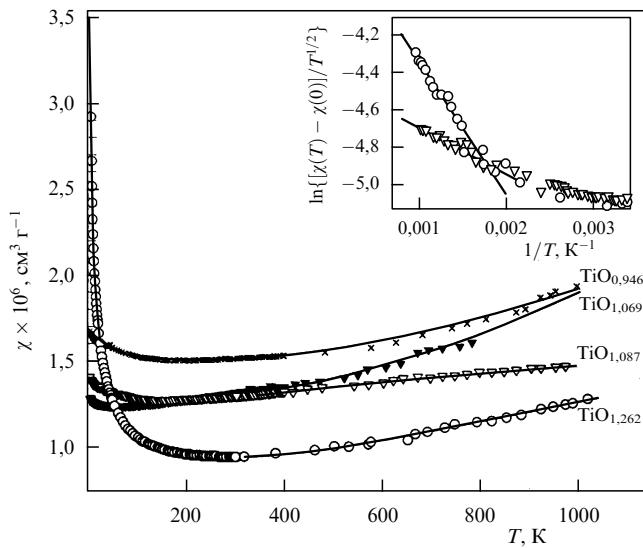
Магнитную восприимчивость  $\chi$  неупорядоченного монооксида  $TiO_y$  ( $0,920 \leq y \leq 1,262$ ) измеряли в интервале температур 4,2–400 К в полях напряженностью 8,8, 25, 30 и 50 кЭ. Восприимчивость  $TiO_{0,946}$ ,  $TiO_{1,069}$ ,  $TiO_{1,087}$  и  $TiO_{1,262}$  была дополнительно измерена в интервале температур от 300 К до температуры начала перехода беспорядок–порядок (около 1000 К).

Измерения намагниченности  $M$  в полях напряженностью  $H$  до 50 кЭ при температурах 4, 130 и 300 К показали, что изученные образцы монооксидов  $TiO_y$  не имеют остаточной намагниченности. Это означает, что образцы  $TiO_y$  не содержали каких-либо ферромагнитных примесей. При всех указанных температурах измерения монооксид  $TiO_y$  ( $0,920 \leq y \leq 1,262$ ) является слабым парамагнетиком, при  $T = 300$  К величина восприимчивости с уменьшением содержания кислорода растет от  $0,95 \times 10^{-6}$  для  $TiO_{1,262}$  до  $1,75 \times 10^{-6}$  см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> для  $TiO_{0,920}$ , что хорошо согласуется с результатами [79, 80].

Измерения магнитной восприимчивости  $\chi$  показали, что на температурных зависимостях  $\chi(T)$  всех образцов  $TiO_y$  (рис. 18 и 19) можно выделить два участка с противоположным направлением изменения  $\chi$  как функции температуры. Убывание восприимчивости на низкотемпературном участке (при  $T < 150$ –200 К) характерно для парамагнитной составляющей, описываемой модифицированным законом Кюри  $\chi(T) = \chi(0) + C/(T + \Delta)$  с температурно независимым парамагнитным вкладом  $\chi(0)$  и  $\Delta > 0$ . При температуре выше 150–200 К восприимчивость  $\chi(T)$  включает в себя наряду с вкладом  $\chi(0) + C/(T + \Delta)$  также линейную, квадратичную или более сложные функции температуры.



**Рис. 18.** Магнитная восприимчивость  $\chi$  неупорядоченных кубических монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с разным содержанием кислорода в интервале температур 4,0–400 К (измерения выполнены в поле напряженностью  $H = 25$  кЭ) [83, 84].



**Рис. 19.** Магнитная восприимчивость монооксидов  $\text{TiO}_{0.946}$ ,  $\text{TiO}_{1.069}$ ,  $\text{TiO}_{1.087}$  и  $\text{TiO}_{1.262}$  в интервале от 4,0 К до температуры начала перехода беспорядок  $\leftrightarrow$  порядок (около 1000 К) [83, 84]. На вставке высокотемпературная восприимчивость монооксидов  $\text{TiO}_{1.087}$  и  $\text{TiO}_{1.262}$  показана в координатах  $(\ln \{[\chi(T) - \chi(0)]/T^{1/2}\}, 1/T)$ .

Парамагнетизм Кюри единицы массы вещества равен

$$\chi = \frac{n_m N_A}{M} \frac{(p\mu_B)^2}{3k_B T} \equiv \frac{C}{T},$$

где  $n_m$  — относительная концентрация атомов, имеющих магнитный момент,  $\mu_{\text{eff}} = p\mu_B$  — эффективный магнитный момент,  $M$  — молекулярная масса. Отсюда  $p^2 = (CM/n_m)(3k_B/N_A\mu_B^2)$  или (с учетом значений  $N_A$ ,  $\mu_B$  и  $k_B$ )  $p \approx \sqrt{8CM/n_m}$ , где константа Кюри  $C$  имеет размерность [ $\text{см}^3 \text{К г}^{-1}$ ]. Если концентрация  $n_m$  атомов, обладающих магнитным моментом, неизвестна, то усредненный по всем атомам магнитный момент определяется как  $p_{\text{av}} \approx \sqrt{8CM} \mu_B$ . Заметим, что для правильной оценки величин  $p$  или  $p_{\text{av}}$  нужно использовать

молекулярную массу  $M$ , которая соответствует реальному составу монооксида титана с учетом содержания вакансий в каждой подрешетке, т.е.  $\text{Ti}_x\text{O}_z$ .

Расчет, выполненный в [83, 84] с использованием найденных значений константы  $C$ , показал, что усредненный по всем атомам эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}}$  составляет 0,015–0,225  $\mu_B$  (табл. 3). Малая величина  $\mu_{\text{eff}}$  указывает на то, что вклад Кюри в восприимчивость является, скорее всего, примесным. По-видимому, в монооксиде  $\text{TiO}_y$  большинство ионов  $\text{Ti}^{2+}$  имеет спаренные электроны или в нем существует обменное катион-катионное взаимодействие. Определить методом электронного парамагнитного резонанса наличие в монооксиде  $\text{TiO}_y$  каких-либо ионов с нескомпенсированным магнитным моментом не удалось из-за высокой концентрации делокализованных электронов. Поскольку ферромагнитные примеси в образцах  $\text{TiO}_y$  отсутствуют, то наличие малого эффективного магнитного момента может быть обусловлено ионами  $\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ , имеющими примесную природу. Содержание таких примесных ионов составляет, судя по величине  $p_{\text{av}}$ , от 2 до 8 ат.%. Наиболее отчетливо парамагнетизм Кюри наблюдается в монооксидах титана  $\text{TiO}_y$  с относительно большим содержанием кислорода  $y > 1,2$  (см. рис. 19).

Зависимость  $\chi(T)$  монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с  $y \leq 1,069$  (см. рис. 18, 19) во всем изученном температурном интервале (4,2–400 К или 4,2–1000 К) была с хорошей точностью описана функцией

$$\chi(T) = \chi(0) + \frac{C}{T + A} + bT^2. \quad (17)$$

Наличие квадратичного члена  $bT^2$  характерно для парамагнетизма Паули электронов проводимости, что согласуется с металлическим типом проводимости этих монооксидов.

Температурные зависимости восприимчивости монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$  являются более сложными — это особенно заметно в высокотемпературной области (см. рис. 19). Если носители заряда в  $\text{TiO}_y$  подчиняются статистике Больцмана и концентрация носителей заряда в  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$  при  $T > 300$  К описывается как

$$n_e = 2(m^*)^{3/2} \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\Delta E}{2k_B T} \right), \quad (18)$$

то в этом случае в соответствии с формулой Кюри  $\chi_p(T) = n_e(\mu_B)^2/k_B T$  часть магнитной восприимчивости, зависящая от температуры, будет иметь парамагнитную составляющую

$$\begin{aligned} \chi_p(T) &= 2 \left( \frac{m^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} k_B^{1/2} \mu_B^2 T^{1/2} \exp \left( -\frac{\Delta E}{2k_B T} \right) \equiv \\ &\equiv AT^{1/2} \exp \left( -\frac{\Delta E}{2k_B T} \right), \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$\begin{aligned} A &= 2 \left( \frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} k_B^{1/2} \mu_B^2 \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} = \\ &= 3,008 \times 10^{-9} \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} [\text{K}^{-1/2}]; \end{aligned}$$

$m_0$  — масса электрона;  $m^*$  — эффективная масса носителей заряда;  $\Delta E$  — энергетический параметр, который

**Таблица 3.** Параметры функций (17), (20) и (21), описывающих магнитную восприимчивость  $\chi$ , и некоторые магнитные характеристики неупорядоченного кубического монооксида титана  $TiO_y$  [84]

| $TiO_y$       | Функция | Интервал температур, К | Параметры функций                                   |   |         |  |  |                 |          |
|---------------|---------|------------------------|---|---|---------|--|--|-----------------|----------|
|               |         |                        | $\chi(0) \times 10^6$ , $\text{см}^3 \text{Г}^{-1}$ | $C \times 10^6$ , $\text{см}^3 \text{К}^{-1}$ | $A$ , К | $b \times 10^{12}$ , $\text{см}^3 \text{К}^{-2} \text{Г}^{-1}$ | $a \times 10^9$ , $\text{см}^3 \text{К} \text{Г}^{-1}$ | $\Delta E$ , эВ | $p_{av}$ |
| $TiO_{0,920}$ | (17)    | 4,0–400                | 1,629   | 17,9  | 55,0    | 0,501  | —  | —               | 0,089    |
| $TiO_{0,946}$ | (17)    | 4,0–1000               | 1,410   | 22,9  | 88,6    | 0,493  | —  | —               | 0,100    |
| $TiO_{0,985}$ | (17)    | 4,0–400                | 1,290   | 10,7  | 55,4    | 0,469  | —  | —               | 0,069    |
| $TiO_{1,069}$ | (17)    | 4,0–1000               | 1,237   | 0,54  | 8,5     | 0,659  | —  | —               | 0,015    |
| $TiO_{1,087}$ | (20)    | 4,0–1000               | 1,196   | 14,9  | 71,8    | —  | —  | 0,061           | 0,081    |
| $TiO_{1,112}$ | (21)    | 4,0–400                | 1,059   | 44,9  | 96,0    | —  | 0,889  | —               | 0,225    |
| $TiO_{1,153}$ | (21)    | 4,0–400                | 0,909   | 56,4  | 89,7    | —  | 0,898  | —               | 0,224    |
| $TiO_{1,201}$ | (21)    | 4,0–400                | 0,798   | 58,3  | 39,5    | —  | 1,243  | —               | 0,195    |
| $TiO_{1,227}$ | (21)    | 4,0–400                | 0,806   | 51,7  | 34,6    | —  | 1,025  | —               | 0,178    |
| $TiO_{1,233}$ | (21)    | 4,0–400                | 0,917   | 28,1  | 14,5    | —  | 0,578  | —               | 0,118    |
| $TiO_{1,262}$ | (20)    | 4,0–1000               | 0,847   | 24,1  | 7,8     | —  | —  | 0,173           | 0,101    |

имеет смысл энергии активации и в случае собственной проводимости равен ширине энергетической щели  $E_g$  между валентной зоной и зоной проводимости. Заметим, что формула (19) описывает безразмерную восприимчивость единицы объема. С учетом отмеченных особенностей зависимостей  $\chi(T)$  и  $A_m = A/d$  ( $d$  — плотность), измеренную массовую восприимчивость монооксидов  $TiO_y$  с  $y \geq 1,087$  в температурном интервале от 4,2 до 1000 К авторы [83, 84] аппроксимировали функцией

$$\chi(T) = \chi(0) + A_m T^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) + \frac{C}{T+A}, \quad (20)$$

учитывающей температурно-независимый вклад  $\chi(0)$ , парамагнитный вклад Паули для электронной системы с энергетической щелью и парамагнитный вклад Кюри. Второе слагаемое в (20) при  $T < 400$  К можно заменить линейным по температуре членом  $aT$ , поэтому восприимчивость монооксидов  $TiO_y$  с  $y \geq 1,087$  в интервале 4,0–400 К описывали как

$$\chi(T) = \chi(0) + \frac{C}{T+A} + aT. \quad (21)$$

Численные значения параметров функций (17), (20) и (21), которыми в [83, 84] аппроксимировали зависимости  $\chi(T)$  изученных монооксидов титана  $TiO_y$ , приведены в табл. 3.

Согласно выполненной в [83, 84] оценке, в монооксидах  $TiO_{1,087}$  и  $TiO_{1,262}$  эффективная масса носителей составляет  $\sim 7m_0$  и  $\sim 14m_0$ . Достаточно большая эффективная масса подтверждает правомерность применения распределения Больцмана для описания концентрации носителей в монооксидах  $TiO_y$  с  $y \geq 1,087$ .

Найденные из зависимостей  $\chi(T)$  (20) монооксидов  $TiO_{1,087}$  и  $TiO_{1,262}$  величины  $\Delta E$  равны соответственно 0,061 и 0,173 эВ. Значения  $\Delta E$ , определенные для этих же монооксидов из температурных зависимостей проводимости, равны соответственно 0,028 и 0,032 эВ [83, 84]. Можно полагать, что значения  $\Delta E$ , найденные из низкотемпературных зависимостей проводимости, соответствуют энергии активации примесных уровней, тогда как значения  $\Delta E$ , полученные для более широкого интервала температур из магнитной восприимчивости, определяют ширину запрещенной зоны в случае собственной проводимости. Малая величина запрещенной зоны позволила авторам [83, 84] рассматривать монооксид титана  $TiO_y$  с  $y \geq 1,087$  как узкощелевой полупроводник.

В целом, полученные в [83, 84] данные позволяют считать, что с ростом содержания кислорода в электронной структуре неупорядоченного кубического монооксида титана  $TiO_y$  появляется узкая щель между валентной зоной и зоной проводимости. В соответствии с этим в зависимости от содержания кислорода монооксид  $TiO_y$  может вести себя или как d-металл, или как полупроводник. Это значит, что при увеличении содержания кислорода в неупорядоченном монооксиде  $TiO_y$ , т.е. при уменьшении концентрации кислородных вакансий и одновременном росте концентрации титановых вакансий, экспериментально наблюдается переход металл–полупроводник.

Высокая концентрация вакансий в подрешетках титана и кислорода монооксида  $TiO_y$  является предпосылкой к упорядочению. В связи с этим представляет интерес изучение магнитных свойств упорядоченного нестехиометрического монооксида титана.

## 7. Заключение

Анализ экспериментальных данных по магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений  $MX_y$  типа кубических карбидов, нитридов и оксидов переходных d-металлов прежде всего показывает слабую изученность этих соединений. Действительно, даже изменение восприимчивости в зависимости от нестехиометрии этих соединений, обладающих очень широкими областями гомогенности, более или менее систематически исследовано в основном на карбидах и на монооксидах. Однако значительная часть исследований выполнена без какого-либо учета реального структурного состояния этих соединений, которое может быть неупорядоченным или упорядоченным с разной степенью дальнего порядка. Исследования магнитной восприимчивости в широком интервале температур, захватывающем температурную область, в которой для нестехиометрических соединений возможны структурные фазовые превращения типа порядок–беспорядок и беспорядок–порядок, до сих пор проведены только на карбидах.

Несмотря на отмеченные пробелы, выполненные в последние 15–20 лет исследования магнитных свойств упорядочивающихся сильно нестехиометрических соединений показали, что измерения магнитной восприимчивости позволяют не только установить величину и знак восприимчивости этих слабомагнитных веществ, но и являются чувствительными к тонким изменениям элект-

ронного строения при упорядочении. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости дают возможность определить как температуру неравновесного необратимого перехода из закаленного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное, так и температуру равновесного обратимого перехода порядок–беспорядок. По характеру изменения восприимчивости в области равновесного обратимого превращения порядок–беспорядок можно судить о роде фазового превращения.

Показано, что изучение температурной и концентрационной зависимостей магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений можно применять для анализа ближнего порядка в неметаллической подрешетке этих соединений. В этом случае сопоставление восприимчивостей одного и того же соединения в неупорядоченном и упорядоченном состояниях позволяет оценить характер ближайшего окружения металлических атомов  $M$  неметаллическими атомами и структурными вакансиями и тем самым выяснить, каков ближний порядок в неметаллической подрешетке. Сравнение найденных параметров ближнего порядка с параметрами, соответствующими возможным упорядоченным фазам нестехиометрических соединений, позволяет с достаточной уверенностью определить тип образующейся сверхструктуры, а в некоторых случаях и ее симметрию. Численный анализ параметров ближнего порядка, найденных из измерений восприимчивости, позволяет также оценить степень дальнего порядка в нестехиометрических соединениях  $MX_y$ . Таким образом, экспериментальные исследования магнитной восприимчивости дают возможность получить информацию не только об электронном строении, но и о кристаллической структуре нестехиометрических соединений. Метод магнитной восприимчивости может быть применен для изучения ближнего порядка не только в карбидах, которые в основном обсуждались, но и в других соединениях с протяженными областями гомогенности, а также в твердых растворах замещения.

Вместе с тем следует иметь в виду, что данные по ближнему порядку в упорядоченных нестехиометрических карбидах, полученные на основе измерений магнитной восприимчивости, являются только оценкой параметров ближнего порядка. Действительно, предположение о том, что в закаленных неупорядоченных нестехиометрических соединениях реализуется идеальный беспорядок и потому вероятности кластеров в неупорядоченном соединении можно описать биномиальным распределением, не вполне верно. Например, исследования ближнего порядка в неупорядоченных карбидах методом диффузного рассеяния электронов или нейтронов показывают, что в этих соединениях ближний порядок сохраняется по меньшей мере в трех ближайших координационных сферах даже при температуре, которая на 200 К больше температуры перехода порядок–беспорядок. Для определения того, насколько верно метод магнитной восприимчивости позволяет оценить параметры ближнего порядка, нужно провести параллельные эксперименты по исследованию магнитной восприимчивости и упругого диффузного рассеяния нейтронов на одних и тех же образцах нестехиометрического соединения в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. Параметры ближнего порядка в неупорядоченном соединении, найденные из диффузного рассеяния,

следует использовать для расчета вероятностей кластеров  $P_i$  в неупорядоченном соединении и последующего вычисления восприимчивостей отдельных кластеров  $\chi_i$ . Это позволит увеличить точность определения вероятностей кластеров и параметров ближнего порядка в упорядоченном нестехиометрическом соединении. Сравнение параметров ближнего порядка в упорядоченном карбиде, найденных из магнитной восприимчивости и из эксперимента по диффузному рассеянию, покажет, насколько оправданно применение метода магнитной восприимчивости для изучения ближнего порядка в распределении атомов внедрения и вакансий.

Пока такого эксперимента не проведено, мы вынуждены ограничиваться сравнением данных по ближнему порядку в нестехиометрических карбидах, полученных из магнитной восприимчивости, с одной стороны, и методами ЯМР и диффузного рассеяния нейтронов, с другой стороны. В литературе подобные сведения имеются только для карбидов ниobia и титана. Такое сравнение [142] показывает, что ближний порядок в карбиде  $NbC_y$ , найденный методом магнитной восприимчивости [60, 86], хорошо согласуется с результатами ЯМР-исследований [143, 144] и нейтронографических измерений [139, 140, 145, 146] карбида ниobia. Данные по ближнему порядку в карбиде  $TiC_y$ , полученные методом магнитной восприимчивости [55, 89], неплохо согласуются с результатами изучения ближнего порядка в карбиде титана методом диффузного рассеяния нейтронов [140, 145–147].

Работа поддержана проектами РFFI № 03-03-32031а и 03-03-32033а.

## Список литературы

- Гусев А И, Ремпель А А *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле* (Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2001)
- Gusev A I, Rempel A A, Magerl A J *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides, and Oxides* (Berlin: Springer, 2001)
- Gusev A I, Rempel A A *Phys. Status Solidi A* **163** 273 (1997)
- Гусев А И УФН **170** 3 (2000)
- Ремпель А А УФН **166** 33 (1996)
- Назарова С З, Гусев А И *Журн. структ. химии* **42** 563 (2001)
- Галошина Э В УФН **113** 105 (1974)
- Kojima H, Tebble R S, Williams D E G *Proc. R. Soc. London Ser. A* **260** 237 (1961)
- Kohlhaas R, Weiss W D Z. *Naturforsch. A* **20** 1227 (1965)
- Столяров В В и др., в кн. *Проблемы нанокристаллических материалов* (Под ред. В В Устинова, Н И Носковой) (Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2002) с. 409
- Squire C F, Kaufmann A R J. *J. Chem. Phys.* **9** 673 (1941)
- Taniguchi S, Tebble R S, Williams D E G *Proc. R. Soc. London Ser. A* **265** 502 (1962)
- Kriessman C J *Rev. Mod. Phys.* **25** 122 (1953)
- Kohlhaas R, Wunsch K M Z. *Angew. Phys.* **32** 158 (1971)
- Suzuki H, Miyahara S J. *Phys. Soc. Jpn.* **20** 2102 (1965)
- Hoare F E et al. *Proc. Phys. Soc. London Ser. B* **67** 728 (1954)
- Wolcott N M *Philos. Mag.* **2** 1246 (1957)
- Heiniger F, Bucher E, Muller J *Phys. Kondens. Mater.* **5** 243 (1966)
- Collings E W, Ho J C *Phys. Rev. B* **2** 235 (1970)
- Collings E W, Ho J C *Phys. Rev. B* **4** 349 (1971)
- Heiniger F, Muller J *Phys. Rev.* **134** A1407 (1964)
- Jensen M A, Maita J P *Phys. Rev.* **149** 409 (1966)
- Kneip G D (Jr), Betterton J O (Jr), Scarbrough J O *Phys. Rev.* **130** 1687 (1963)
- Betterton J O (Jr), Scarbrough J O *Phys. Rev.* **168** 715 (1968)
- Corak W S et al. *Phys. Rev.* **102** 656 (1956)
- Cheng C H et al. *Phys. Rev.* **126** 2030 (1962)

27. van der Hoeven B J C (Jr), Keesom P H *Phys. Rev.* **134** A1320 (1964)
28. Corsan J M, Cook A J *Phys. Lett. A* **28** 500 (1969)
29. Corsan J M, Cook A J *Phys. Status Solidi* **40** 657 (1970)
30. McMillan W L *Phys. Rev.* **167** 331 (1968)
31. Назарова С З, Гусев А И *Стехиометрические твердые растворы карбидов ниobia и титана и их свойства* (Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1987)
32. Shimizu M, Takahashi T, Katsuki A *J. Phys. Soc. Jpn.* **18** 1192 (1963)
33. Bakonyi I, Ebert H, Liechtenstein A I *Phys. Rev. B* **48** 7841 (1993)
34. Van Ostenburg D O et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **18** 1744 (1963)
35. Katsuki A, Shimizu M *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** 279 (1966)
36. Costa P, Conte R R, in *Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology* (Spec. Rep., No. 13, Eds J T Waber, P Chiotti, W N Miner) (Edwards, Ann Arbor, Michigan: Inst. Metals Div., 1964) p. 3
37. Caudron R, Castaing J, Costa P *Solid State Commun.* **8** 621 (1970)
38. Marksteiner P et al. *Phys. Rev. B* **33** 812 (1986)
39. Okaz A M, Keesom P H *Phys. Rev. B* **12** 4917 (1975)
40. Schoen J M, Denker S P *Phys. Rev.* **184** 864 (1969)
41. Hörmanninger G et al. *Solid State Commun.* **68** 467 (1988)
42. Hobiger G et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 4595 (1990)
43. Barman S R, Sarma D D *Phys. Rev. B* **49** 16141 (1994)
44. Тот Л *Карбиды и нитриды переходных металлов* (М.: Мир, 1974)
45. Marksteiner P et al. *Phys. Rev. B* **33** 6709 (1986)
46. Ishikawa M, Toth L E *Monatsh. Chem.* **103** 492 (1972)
47. Toth L E, Ishikawa M, Chang Y A *Acta Metall.* **16** 1183 (1968)
48. Gusev A I, Rempel A A *Phys. Status Solidi B* **151** 211 (1989)
49. Назарова С З, Коуров Н И, Гусев А И *ЖФХ* **62** 606 (1988)
50. Немошленко В В и др. *Металлофизика* **12** 3 (1990)
51. Ishikawa M, Toth L E *Phys. Rev. B* **3** 1856 (1971)
52. Сельвуд П *Магнетохимия* (М.: ИЛ, 1958)
53. Волкенштейн Н В, Галошина Э В, Щеголихина Н И *ФММ* **25** 180 (1968)
54. Волкенштейн Н В и др. *ЖЭТФ* **61** 1506 (1971)
55. Зуева Л В, Липатников В Н, Гусев А И *ЖФХ* **73** 2163 (1999)
56. Borukhovich A S et al. *Phys. Status Solidi* **36** 97 (1969)
57. Gusev A I, Zyryanova A N *Phys. Status Solidi A* **177** 419 (2000)
58. Борухович А С, Волкова Н М *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **7** 1529 (1971)
59. Борухович А С и др. *ФТТ* **11** 830 (1969)
60. Gusev A I, Rempel A A *Phys. Status Solidi A* **84** 527 (1984)
61. Липатников В Н и др. *ДАН СССР* **297** 849 (1987)
62. Ивановский А Л и др. *Успехи химии* **52** 704 (1983)
63. Gubanov V A, Ivanovsky A L, Zhukov V P *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1994)
64. Redinger J et al. *J. Phys. Chem. Solids* **46** 383 (1985)
65. Bittner H, Goretzki H *Monatsh. Chem.* **93** 1000 (1962)
66. Лесная М И и др. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **13** 840 (1977)
67. Матвеенко И И и др. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **1** 1062 (1965)
68. Генин Я Е, Милованова И А, Лякуткин А В *Изв. АН Каз. ССР. Сер. физ.-мат.* (2) 12 (1976)
69. Дубровская Л Б, Матвеенко И И *ФММ* **19** 199 (1965)
70. Santoro G *Trans. Met. Soc. AIME* **227** 1361 (1963)
71. Дубровская Л Б, Назарова С З, Качковская Э Т *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **20** 783 (1984)
72. Goretzki H "Untersuchung der magnetischen, elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften der Karbide und Nitride der 4a- und 5a-Übergangsmetalle", Ph.D. Thesis (Wien: Univ. Wien, 1963)
73. Валеева А А, Ремпель А А, Гусев А И *Неорган. материалы* **37** 716 (2001)
74. Валеева А А, Ремпель А А, Гусев А И *Письма в ЖЭТФ* **71** 675 (2000)
75. Takeuchi S, Suzuki K *Jpn. Inst. Metals* **33** 409 (1969)
76. Banus M D, Reed T B, Strauss A J *Phys. Rev. B* **5** 2775 (1972)
77. Айвазов М И, Гуров С В, Саркисян А Г *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **8** 213 (1972)
78. Ehrlich P Z. *Elektrochem.* **45** 362 (1939)
79. Denker S P *J. Appl. Phys.* **37** 142 (1966)
80. Васильев Я В, Хрычова Д Д, Ария С М *Журн. неорган. химии* **8** 788 (1963)
81. Takeuchi S, Suzuki K *Jpn. Inst. Metals* **33** 279 (1969)
82. Айвазов М И и др. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **7** 1180 (1971)
83. Валеева А А, Ремпель А А, Гусев А И *Письма в ЖЭТФ* **73** 702 (2001)
84. Гусев А И, Валеева А А *ФТТ* **45** 1185 (2003)
85. Mott N F *Metal-Insulator Transitions* (London: Taylor & Francis, 1974)
86. Ремпель А А, Гусев А И *Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниobia* (Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1983)
87. Ремпель А А и др. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **21** 596 (1985)
88. Гусев А И, Ремпель А А *ФТТ* **27** 1528 (1985)
89. Зуева Л В и др. *Докл. РАН* **365** 82 (1999)
90. Зырянова А Н, Назарова С З, Гусев А И *Докл. РАН* **359** 348 (1998)
91. Зырянова А Н, Гусев А И *ЖФХ* **72** 2234 (1998)
92. Гусев А И, Зырянова А Н *Письма в ЖЭТФ* **69** 296 (1999)
93. Липатников В Н, Ремпель А А, Гусев А И *Журн. неорган. химии* **33** 1860 (1988)
94. Gusev A I, Rempel A A, Lipatnikov V N *Phys. Status Solidi A* **106** 459 (1988)
95. Гусев А И, Ремпель А А *ФТТ* **26** 3622 (1984)
96. Ремпель А А, Гусев А И *Кристаллография* **30** 1112 (1985)
97. Gusev A I, Rempel A A *Phys. Status Solidi A* **93** 71 (1986)
98. Landesman J P et al. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** 809 (1985)
99. Lipatnikov V N et al. *J. Alloys Comp.* **261** 192 (1997)
100. Lipatnikov V N et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 163 (1999)
101. Gusev A I, Rempel A A, Lipatnikov V N *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 8277 (1996)
102. Goretzki H *Phys. Status Solidi* **20** K141 (1967)
103. Каримов И и др. *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук* (4) 81 (1979)
104. Lorenzelli N et al. *Solid State Commun.* **59** 765 (1986)
105. Липатников В Н и др. *ФТТ* **40** 1332 (1998)
106. Джалаабадзе Н В и др. *ФММ* **86** (1) 85 (1998)
107. Липатников В Н, Гусев А И *Упорядочение в карбидах титана и ванадия* (Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000)
108. Гусев А И, Ремпель А А *Докл. РАН* **332** 717 (1993)
109. Lipatnikov V N et al., MSIT Workplace — Research Results No. 50.10097.9.20 (Stuttgart: MSI, 2002) p. 1
110. Гусев А И *Докл. РАН* **322** 918 (1992)
111. Gusev A I, Rempel A A *J. Phys. Chem. Solids* **55** 299 (1994)
112. Ремпель А А и др., в кн. *Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы* (Красноярск: КГТУ, 1999) с. 168
113. Ремпель А А и др. *Перспективные материалы* (6) 9 (1999)
114. Гусев А И и др. *Журн. орган. химии* **72** 1067 (2002)
115. Ремпель А А, Гусев А И *Письма в ЖЭТФ* **69** 436 (1999)
116. Гусев А И, Ремпель А А *Нанокристаллические материалы* (М.: Физматлит, 2000)
117. Gusev A I, Rempel A A *Nanocrystalline Materials* (Cambridge: Cambridge Intern. Sci. Publ., 2004)
118. Волкова Н М, Гельд П В *Труды Института химии УФАН СССР* (14) 41 (1967)
119. Emmons G H, Williams W S *J. Mater. Sci.* **18** 2589 (1983)
120. Athanasiadis T, Lorenzelli N, de Novion C H *Ann. Chim. (Paris)* **12** 129 (1987)
121. Липатников В Н и др. *ФТТ* **41** 529 (1999)
122. Гусев А И *ЖФХ* **74** 600 (2000)
123. Yasui M, Shimizu M *J. Phys. F: Metal Phys.* **15** 2365 (1985)
124. Гусев А И *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений* (М.: Наука, 1991)
125. Вонсовский С В *Магнетизм* (М.: Наука, 1971)
126. Дубровская Л Б, Рабинькин А Г, Гельд П В *ЖЭТФ* **62** 300 (1972)
127. Geld P V et al. *Phys. Status Solidi B* **42** 85 (1970)
128. Redinger J et al. *J. Phys. Chem. Solids* **47** 387 (1986)
129. Ремпель А А и др. *ФТТ* **28** 279 (1986)
130. Ремпель А А и др. *ЖФХ* **61** 1761 (1987)
131. Ремпель А А, Гусев А И *ФТТ* **32** 16 (1990)
132. Rempel A A, Gusev A I *Phys. Status Solidi B* **160** 389 (1990)

133. Ремпель А А *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения* (Екатеринбург: Наука, 1992)
134. Гусев А И, Ремпель А А *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях* (М.: Наука, 1988)
135. Gusev A I, Rempel A A, in *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides* (Eds Y G Gogotsi, R A Andrievski) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999) p. 47
136. Billingham J, Bell P S, Lewis M H *Acta Crystallogr. A* **28** 602 (1972)
137. Sauvage M, Parthé E *Acta Crystallogr. A* **28** 607 (1972)
138. Sauvage M, Parthé E, Yelon W B *Acta Crystallogr. A* **30** 597 (1974)
139. De Novion C H, Maurice V J. *Phys. Colloq. (Paris)* **38** C7-211 (1977)
140. Moisy-Maurice V et al. *Solid State Commun.* **39** 661 (1981)
141. Hiraga K, Hirabayashi M *J. Phys. Colloq. (Paris)* **38** C7-224 (1977)
142. Gusev A I *Phys. Status Solidi B* **156** 11 (1989)
143. Froidevaux C, Rossier D *J. Phys. Chem. Solids* **28** 1197 (1967)
144. Rempel A A, Gusev A I, Belyaev M Yu *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** 5655 (1987)
145. Priem T et al. *Physica B* **156–157** 47 (1989)
146. Moisy-Maurice V “Structure atomique des carbures non-stoichiometriques de metaux de transition”, Rapport CEA-R-5127 (Gif-sur-Yvette (France): Commissariat à l’Energie Atomique, 1981)
147. De Novion C H et al., in *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* (Ed. R Freer) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1990) p. 329

### Magnetic susceptibility of nonstoichiometric compounds of transition d-metals

**A.I. Gusev, S.Z. Nazarova**

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Division of Russian Academy of Sciences,  
ul. Pervomaiskaya 91, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation  
Tel. (7-343) 374-73 05. Fax (7-343) 374-44 95  
E-mail: gusev@ihim.uran.ru*

Research on the magnetic susceptibility of nonstoichiometric compounds of group IV and V transition metals is reviewed. It is shown that nonstoichiometry-related susceptibility changes in transition metal carbides are associated with the structure of the carbides' electron energy spectra. The immediate reason for the reduced susceptibility of nonstoichiometric carbides at atomic- vacancy ordering is the change in the contribution from orbital paramagnetism, due to short-range ordering. The potential of magnetic susceptibility measurements for estimating short-range and long-range parameters and determining the superstructure type in nonstoichiometric compounds are discussed.

PACS numbers: 61.66.Fn, 61.72.Ji, 75.50.Dd

Bibliography — 147 references

Received 8 October 2004, revised 15 December 2004

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **175** (7) 681 – 704 (2005)

*Physics – Uspekhi* **48** (7) (2005)