

Магнитная восприимчивость и термическая стабильность размера частиц нанокристаллического карбида вольфрама WC

© А.С. Курлов, С.З. Назарова, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 декабря 2006 г.)

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-32047а и 07-03-96066а) и Фонда содействия отечественной науке.

PACS: 81.07.Bc, 75.30.Cr, 81.40.Ef

1. Введение

В последние годы интенсивно изучаются конденсированные вещества в нанокристаллическом состоянии. Причина в том, что уменьшение размера структурных элементов (частиц, кристаллитов, зерен) ниже некоторой пороговой величины может приводить к заметному изменению свойств вещества [1–3]. Такие эффекты отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 nm. Из-за большой площади границ раздела нанокристаллические вещества подвержены загрязнению примесями, при этом влияние примесей на свойства нанокристаллических веществ может быть больше, чем влияние малого размера зерен. Как показано в [3–6], многие необычные результаты, полученные в ранних работах на нанокристаллических веществах и объяснявшиеся размерными эффектами, после проверки оказались следствием загрязнения изученных объектов кислородом и водородом, ферромагнитными и другими примесями.

Преимущества, которые дает малый размер частиц (зерен, кристаллитов) наноструктурированных материалов, могут быть сохранены и реализованы при условии термической стабильности малого размера частиц. Однако исследования многих нанокристаллических металлов и сплавов [7–13] показали, что заметный рост размера частиц (зерен) происходит даже при комнатной температуре 300 К, не говоря уже о более высоких температурах. В оксидных материалах (например, MgO [14]) размер зерен сохраняется почти неизменным при отжиге вплоть до температуры 800–900 К, что свидетельствует об их повышенной термической стабильности по сравнению с металлами. В целом, исследования термической стабильности размера частиц нанокристаллических веществ и наноструктурированных материалов представляют самостоятельный интерес.

В данной работе с целью определения температурного интервала термической стабильности размера частиц и выявления возможных эффектов нанокристаллического состояния при температуре от 300 до 1250 К *in situ* изучена магнитная восприимчивость χ нанокристаллического карбида вольфрама WC.

В литературе нет сведений о магнитных свойствах и термической стабильности нанокристаллического карбида вольфрама. По магнитной восприимчивости χ крупнозернистого карбида WC есть только одна работа [15], в которой восприимчивость карбида WC, измеренная в поле 3.6 kOe при температурах 293, 513 и 723 К, составила $0.07 \cdot 10^{-6}$, $0.06 \cdot 10^{-6}$ и $0.02 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Обнаруженное авторами [15] уменьшение восприимчивости карбида WC с ростом температуры явно указывает на наличие в нем ферромагнитной примеси (скорее всего, железа).

2. Образцы и методики эксперимента

Для обнаружения прямого и косвенного влияния малого размера частиц на магнитную восприимчивость карбида вольфрама и определения термической стабильности размера наночастиц изучался нанокристаллический порошок n -WC. Нанопорошок синтезирован плазмохимическим методом из оксида WO_3 и пропана C_3H_8 при температуре ~ 3300 – 3800 К в водородной плазме с последующим гомогенизирующим отжигом в атмосфере Ar при 1100–1300 К; средний размер частиц нанопорошка ~ 55 nm. Для исключения каких-либо эффектов, обусловленных малым размером частиц, в работе дополнительно измеряли магнитную восприимчивость крупнозернистого (с размером частиц $\sim 6 \mu\text{m}$) порошка гексагонального карбида вольфрама WC. Со-

став порошков до и после измерений определяли химическим и спектральными методами: в нанокристаллическом и крупнозернистом карбидах WC содержание вольфрама W и углерода C равно 93.80 ± 0.05 и 6.12 ± 0.01 wt.%, содержание примесных кислорода и азота в нанокристаллическом порошке n -WC составляло 0.14 и 0.02 wt.%, а в крупнозернистом порошке WC — 0.1 и < 0.02 wt.% соответственно. По данным спектрального анализа нанокристаллический карбид n -WC содержал 0.0008 Fe, 0.002 Co и < 0.0001 Ni (wt.%). Содержание Fe, Co и Ni в крупнозернистом карбиде WC составляло < 0.00001 wt.% каждого элемента. Содержание любого редкоземельного ферромагнитного металла из ряда Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm в карбидах WC и n -WC не превышало 0.000005 wt.%. Порошки карбида вольфрама по структуре и фазовому составу аттестовали методом рентгеновской дифракции в интервале углов 2θ от 10 до 140° с пошаговым сканированием $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и временем экспозиции 2 с в точке на дифрактометре ДРОН-УМ1 с геометрией Брэгга–Брентано в излучении $CuK_{\alpha 1,2}$. Для точного определения положения, ширины и интенсивности дифракционные отражения описывали функцией „псевдо-Фойгт“. Размер частиц нанопорошка находили с помощью сканирующей электронной микроскопии и по уширению дифракционных отражений. В дифракционном эксперименте средний размер D областей когерентного рассеяния в соответствии с методом Уоррена [16] равен

$$D = \lambda / [\cos \theta \cdot \beta_d(2\theta)], \quad (1)$$

где $\beta_d(2\theta)$ — размерное уширение дифракционных отражений, λ — длина волны излучения, θ — угол рассеяния.

Для оценки уширения в специальном дифракционном эксперименте на гексабориде лантана LaB_6 (NIST Standart Reference Powder 660a) с периодом решетки $a_{cub} = 415.69162 \pm 0.00097$ pm предварительно определили инструментальную функцию разрешения дифрактометра $FWMH_R(2\theta) = \sqrt{u \operatorname{tg}^2 \theta + v \operatorname{tg} \theta + w}$, имеющую параметры $u = 0.0041$, $v = -0.0020$ и $w = 0.0093$. Количественно уширение $\beta(2\theta)$ находили как $\beta(2\theta) = \sqrt{FWMH_{exp}^2 - FWMH_R^2}$, сравнивая экспериментальную ширину дифракционных отражений, $FWMH_{exp}$, карбида WC с инструментальной функцией разрешения дифрактометра $FWMH_R$.

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

Измерения магнитной восприимчивости χ нанокристаллического порошка n -WC проводили *in situ* следующим образом: нагрев образца от 300 K до температуры отжига T ; выдержка в течение 1 h при этой температуре и измерение восприимчивости $\chi(T)$ в конце

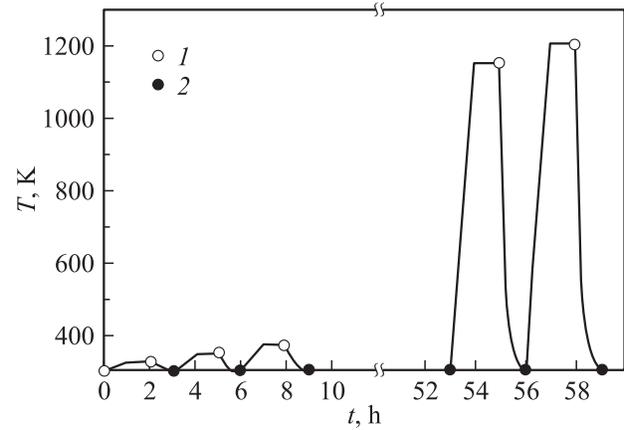


Рис. 1. Схема измерения магнитной восприимчивости χ . 1 — измерение при температуре отжига T , 2 — измерение после охлаждения от температуры отжига T до 300 K.

отжига; охлаждение от температуры отжига T до 300 K и измерение восприимчивости $\chi(300, T)$ при 300 K; затем нагрев до следующей температуры отжига и т.д. (рис. 1). Шаг по температуре в среднем составлял 50 K. Продолжительность общего цикла измерения восприимчивости χ достигала 60 h. Измерения, сделанные непосредственно при температуре отжига, относятся к температурной зависимости восприимчивости и обозначены $\chi(T)$. Измерения восприимчивости, сделанные после отжига и охлаждения образца до 300 K, относятся к отжиговой кривой и обозначены далее $\chi(300, T)$. Такой метод измерения восприимчивости был предложен авторами [10] для изучения структурных особенностей нанокристаллических слабомагнитных веществ и применен в работах [17–21] для изучения микроструктуры и магнитных свойств сверхмелкозернистых меди, палладия и титана.

3. Размер частиц и магнитная восприимчивость карбида WC

На рис. 2 показаны рентгенограммы крупнозернистого и нанокристаллического (исходного и отожженного в процессе измерения восприимчивости) порошков карбида вольфрама. Все порошки содержат только гексагональный (пр. гр. $P\bar{6}m2$) карбид WC с параметрами элементарной ячейки $a = 0.29060$ и $c = 0.28375$ nm, но отражения исходного и отожженного нанокристаллических порошков (рис. 2, b, c) уширены.

При анализе дифракционных отражений учитывали размерное и деформационное уширения [3]; два вида уширения разделяли и размер областей когерентного рассеяния D и величину микронапряжений ϵ находили методом Вильямсона–Холла [22,23], используя зависимость приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta] / \lambda$ дифракционных отражений (hkl) от вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta) / \lambda$. В этом случае средний размер

кристаллитов D находят экстраполяцией зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ от величины вектора рассеяния s на значение вектора $s = 0$, т.е. $d = 1/\beta^*(2\theta) = \lambda[\cos\theta \cdot \beta(2\theta)]$ при $\theta = 0$, что совпадает с формулой (1). Величина микронапряжений ε характеризует усредненную по объему кристалла однородную деформацию, т.е. относительное изменение межплоскостного расстояния по сравнению с идеальным

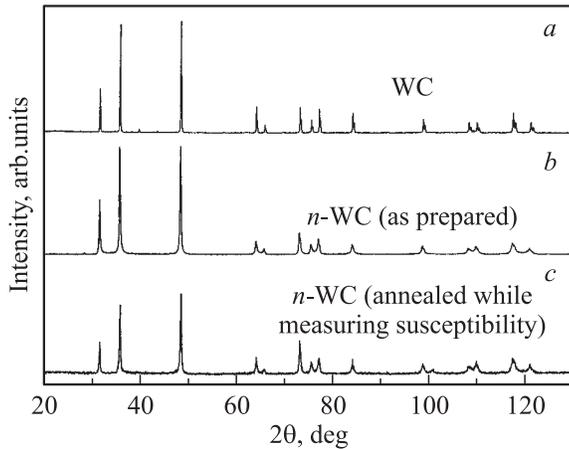


Рис. 2. Рентгенограммы порошков карбида вольфрама WC (излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$), *a* — крупнозернистый, *b* — исходный нанокристаллический, *c* — нанокристаллический после полного цикла измерения магнитной восприимчивости. Все порошки содержат только гексагональный (пр. гр. $P\bar{6}m2$) карбид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

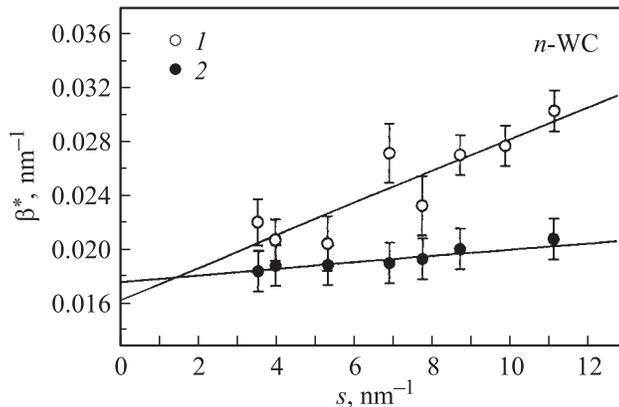


Рис. 3. Оценка размера частиц D и микронапряжений ε в нанокристаллическом карбиде $n\text{-WC}$ по зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos\theta]/\lambda$ дифракционных отражений от величины вектора рассеяния $s = (2 \sin\theta)/\lambda$. *1* — исходный (до измерения магнитной восприимчивости χ) нанопорошок $n\text{-WC}$ ($D = 55 \pm 10 \text{ nm}$, $\varepsilon = 0.03 \pm 0.005\%$), *2* — нанопорошок, отожженный при измерении восприимчивости ($D = 55 \pm 10 \text{ nm}$, $\varepsilon = 0.006 \pm 0.002\%$). Средний размер D областей когерентного рассеяния в нанокристаллическом карбиде $n\text{-WC}$ после отжига в интервале температур 300–1200 К не изменился, а величина микронапряжений ε уменьшилась почти до нуля.

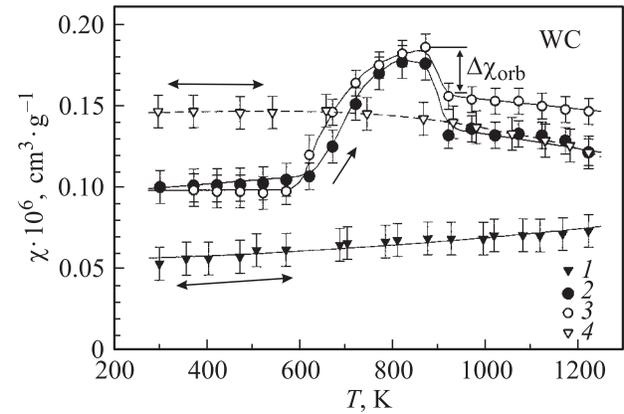


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ карбида вольфрама WC в поле напряженностью $H = 8.8 \text{ kOe}$. *1* — восприимчивость $\chi_{\text{WC}}(T)$ чистого крупнозернистого карбида WC, *2* — восприимчивости $\chi_{n\text{-WC}}(T)$ нанокристаллического карбида $n\text{-WC}$, *3* — отжиговая зависимость восприимчивости $\chi(300, T)$ нанокристаллического карбида $n\text{-WC}$, *4* — восприимчивость $\chi_{n\text{-WC}}^{(\text{ann})}(T)$ нанокристаллического карбида $n\text{-WC}$, отожженного в процессе измерения восприимчивости; $\Delta\chi_{\text{orb}} \approx 0.03 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ — вклад орбитального парамагнетизма Ван-Флека в восприимчивость нанокристаллического карбида $n\text{-WC}$. Направление изменения температуры при измерении χ показано стрелками.

кристаллом. Ее определяют из угла наклона φ прямой, аппроксимирующей зависимость $\beta^*(s)$, по формуле $\varepsilon = \{[\beta^*(2\theta)]/2s\} \cdot 100\% \equiv [(\text{tg } \varphi)/2] \cdot 100\%$.

Количественный анализ уширения дифракционных отражений показал (рис. 3), что в нанокристаллическом порошке $n\text{-WC}$ средний размер областей когерентного рассеяния равен $55 \pm 10 \text{ nm}$ и не изменился за время отжига при измерении χ в интервале 300–1250 К; однако в результате отжига произошла релаксация микронапряжений ε и они уменьшились от 0.03 ± 0.005 до $0.006 \pm 0.002\%$. В крупнозернистом карбиде WC уширение дифракционных отражений отсутствует. По данным сканирующей электронной микроскопии средний размер частиц в нанопорошке $n\text{-WC}$ до отжига составляет $\sim 60 \text{ nm}$. Таким образом, размер наночастиц, оцененный дифракционным методом, согласуется с результатами микроскопии.

Измерения магнитной восприимчивости χ крупнозернистого порошка WC показали (рис. 4, кривая *1*), что карбид вольфрама WC — слабый парамагнетик с восприимчивостью $\chi(300) \approx 0.058 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ($11.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Восприимчивость $\chi(T)$ карбида WC в интервале 300–1250 К не имеет особенностей и описывается характерной для паулиевского парамагнетизма функцией $\chi(T) = \chi(0) + BT^2$, где $\chi(0) \approx 0.0565 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ и $B \approx 1.30 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

Магнитную восприимчивость карбида вольфрама WC, являющегося электронным проводником, в соответствии

с [24,25] можно представить как

$$\chi(T) = \chi_p^-(T) + \chi_d^- + \chi_{VVorb} + \chi_{pW}^+ + \chi_{dW}^+ + \chi_{pC}^+ + \chi_{dC}^+, \quad (2)$$

где χ_p^- — парамагнетизм Паули электронов проводимости; $\chi_d^- = -(m_0/m^*)^2 \chi_p^-(0)/3$ — диамагнетизм Ландау, пропорциональный величине парамагнетизма Паули $\chi_p^-(0)$ при 0 К; m_0 — масса свободного электрона; m^* — эффективная масса; χ_p^+ и χ_d^+ — пара- и диамагнетизм ионных остовов ($\chi_{pW}^+ \equiv 0$ и $\chi_{pC}^+ \equiv 0$; для W^{6+} и C^{4+} $\chi_{dW}^+ = -13 \cdot 10^{-6}$ и $\chi_{dC}^+ = -0.15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{atom}^{-1}$ [26] соответственно); $\chi_{VVorb} = [|s|\hat{M}|0\rangle|^2 / (\varepsilon_s - \varepsilon_0)$ — орбитальный парамагнетизм Ван-Флека ($\varepsilon_s, \varepsilon_0$ — энергия возбужденного (s) и основного (0) состояний атома; $|s|\hat{M}|0\rangle$ — модуль недиагонального матричного элемента оператора магнитного момента, причем по физическому смыслу квадрат модуля $[|s|\hat{M}|0\rangle|^2$ пропорционален вероятности квантового перехода из основного в возбужденное состояние, вызванного возмущением системы). Из всех слагаемых уравнения (2) от температуры зависит только парамагнетизм Паули [27], который можно представить в виде

$$\chi_p^-(T) = N_A \mu_{\text{eff}}^2 N(E_F) + \frac{\pi^2 k_B^2}{6} N_A \mu_{\text{eff}}^2 \left\{ N''(E_F) - \frac{[N'(E_F)]^2}{N(E_F)} \right\} T^2, \quad (3)$$

где $N(E_F) \equiv [dN(E)/dE]_{E=E_F}$ и $N''(E_F) = [d^2N(E)/dE^2]_{E=E_F}$ — значения первой и второй производных плотности электронных состояний $N(E)$ по энергии при $E = E_F$, $\mu_{\text{eff}} = p\mu_B$ — эффективный магнитный момент, p — число магнетонов Бора μ_B . В отличие от обычного выражения для парамагнетизма Паули свободного электронного газа (см. [27, стр. 174]) при записи выражения (3) использован эффективный магнитный момент μ_{eff} вместо магнитного момента свободного электрона, равного магнетону Бора μ_B . Это обусловлено наличием в металлах (особенно в переходных d -металлах, к которым относится вольфрам W — переходный $5d$ -металл) и в соединениях металлов обменного электрон-электронного взаимодействия. Иначе говоря, фактически в металле находится не свободный электронный газ, а ферми-жидкость квазичастиц с произвольным законом дисперсии. Для учета электрон-электронного взаимодействия, которое увеличивает паулевскую восприимчивость, производится перенормировка магнитного момента, т.е. вместо магнитного момента свободного электрона используется эффективный магнитный момент μ_{eff} фермиевской квазичастицы. Из (3) ясно, что при 0 К парамагнетизм Паули $\chi_p^-(0) = N_A \mu_B^2 p^2 N(E_F)$ зависит только от плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, а температурный коэффициент восприимчивости равен

$$B = (\pi^2 k_B^2 N_A \mu_{\text{eff}}^2 / 6) \{ N''(E_F) - [N'(E_F)]^2 / N(E_F) \} \equiv (\pi^2 k_B^2 N_A \mu_B^2 p^2 / 6) b, \quad (4)$$

где

$$b = N''(E_F) - [N'(E_F)]^2 / N(E_F). \quad (5)$$

Согласно расчетам электронного энергетического спектра гексагонального карбида вольфрама WC [28,29], уровень Ферми расположен вблизи минимума кривой $N(E)$; плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ невелика и составляет $0.3-0.4 \text{ eV}^{-1}$ в расчете на элементарную ячейку. В рассчитанных кривых $N(E)$ [28,29] карбида WC положение уровня Ферми таково, что первая производная $N(E_F)$ отрицательна, а вторая производная $N''(E_F)$ положительна, поэтому температурный коэффициент B может быть положительным или отрицательным в зависимости от конкретных значений $N(E_F)$, $N'(E_F)$ и $N''(E_F)$. Численное дифференцирование кривой $N(E)$ [28], выполненное в окрестности энергии Ферми, дало следующие значения плотности электронных состояний и ее производных: $N(E_F) \approx 0.36 \text{ eV}^{-1}$, $N'(E_F) \approx -1.20 \text{ eV}^{-2}$ и $N''(E_F) \approx 6.10 \text{ eV}^{-3}$, откуда коэффициент $b = 2.10 \pm 0.06 \text{ eV}^{-3}$. Это согласуется с положительным температурным коэффициентом B восприимчивости карбида WC, следующим из эксперимента. Аналогичная оценка с использованием кривой $N(E)$ [29] дала меньшую, но тоже положительную величину b .

С учетом экспериментального коэффициента $B \approx 2.55 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ и $b = 2.10 \text{ eV}^{-3}$ из (4) получим $p = [6B / (\pi^2 k_B^2 N_A \mu_B^2 b)]^{1/2} \approx 1.75 \pm 0.06$. Для $p = 1.75$ и $N(E_F) \approx 0.36 \text{ eV}^{-1}$ величина $\chi_p^-(0) = (35.8 \pm 2.0) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, а вклад паулевского парамагнетизма в восприимчивость WC равен $\chi_p(T) = (35.8 + 2.55 \cdot 10^{-6} T^2 \pm 2.0) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Если $m^* = m_0$, то $\chi_d^- = -\chi_p(0)/3 = -11.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Сумма $\chi_p^-(300) + \chi_d^- + \chi_{pW}^+ + \chi_{dW}^+ + \chi_{pC}^+ + \chi_{dC}^+ = (10.9 \pm 2.0) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ немного меньше измеренной восприимчивости $\chi(300) = (11.4 \pm 1.0) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ крупнозернистого карбида WC. Это означает, что в крупнозернистом карбиде вольфрама WC в пределах ошибки измерений орбитальный парамагнитный вклад χ_{VVorb} невелик и близок к нулю.

Рассмотрим восприимчивость нанокристаллического карбида вольфрама.

Типичное изменение магнитной восприимчивости χ нанопорошка n -WC в зависимости от температуры показано на рис. 4. Восприимчивость нанопорошка во всей изученной области температур больше восприимчивости чистого крупнозернистого карбида WC. В отличие от гладкой зависимости $\chi(T)$ крупнозернистого карбида WC, на кривой восприимчивости нанопорошка n -WC наблюдаются заметные эффекты. На температурной $\chi(T)$ и отжиговой $\chi(300, T)$ кривых карбида n -WC при $T = 550-600$ К начинается резкое повышение восприимчивости, достигающее максимума при $\sim 820-870$ К, затем при $870-920$ К восприимчивости $\chi(T)$ и $\chi(300, T)$ карбида n -WC заметно понижаются, а при дальнейшем росте температуры от $920-930$ до 1220 К восприимчивости $\chi(T)$ и $\chi(300, T)$ слабо уменьшаются. Восприимчивость

$\chi(T)$, измеренная при температуре $T > 600$ К, оказалась меньше восприимчивости $\chi(300, T)$, измеренной при 300 К после охлаждения карбида от температуры T , а в интервале 300–600 К восприимчивости $\chi(T)$ и $\chi(300, T)$ совпадают в пределах ошибок измерений (рис. 4). При охлаждении n -WC от 1220 до 300 К и повторном нагреве до 1200 К восприимчивость монотонно, без каких-либо особенностей изменяется по кривой 4 (рис. 4).

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

По данным спектрального анализа в n -WC имеются малые примеси железа и кобальта. Измерения не обнаружили зависимости восприимчивости χ исходного нанокристаллического карбида вольфрама от напряженности H магнитного поля, из чего следует, что примеси Fe и Co присутствуют в исходном карбиде n -WC не в ферромагнитном состоянии. Это возможно, если указанные примеси растворены в n -WC: в этом случае они дают не ферромагнитный, а дополнительный парамагнитный вклад в восприимчивость. Выделение примесей в виде суперпарамагнитных частиц тоже дает парамагнитный вклад, но при $T < T_C$ (T_C — температура Кюри) этот вклад будет больше, чем вклад от того же количества растворенных примесей.

Рассмотрим качественное объяснение восприимчивости нанокристаллического карбида n -WC. В исходном карбиде n -WC имеются заметные микронапряжения ε величиной до 0.03%. Любые деформации кристаллической решетки искажают симметрию электронных оболочек атомов и увеличивают вероятность электронных переходов из нормального в возбужденное состояние. Поэтому при наличии деформационного искажения величины $|s|\hat{M}|0\rangle >$ и $||s|\hat{M}|0\rangle|^2 > 0$ и поэтому в восприимчивости присутствует дополнительный положительный вклад $\Delta\chi_{\text{orb}}$ орбитального парамагнетизма Ван-Флека. Кроме того, в кристаллической решетке карбида растворены примеси Fe и Co, вносящие небольшой парамагнитный вклад. С учетом этих дополнительных вкладов восприимчивость нанокристаллического карбида вольфрама n -WC больше восприимчивости чистого крупнозернистого карбида WC. Известно, что деформационное воздействие или изменение деформационных искажений

решетки приводит к выделению растворенных металлических примесей: например, выделение частиц Fe из раствора в меди или раствора в титане обнаружено в работах [19,21,30]. Можно предположить, что отжиг микронапряжений, который начинается в n -WC при 570–600 К, инициирует выделение примесей Fe и Co в виде малых частиц, обладающих суперпарамагнитными свойствами. С ростом температуры от 600 до 800–820 К число и объем суперпарамагнитных частиц увеличиваются, что сопровождается подъемом восприимчивости до максимального значения. При ~ 820 –870 К выделение суперпарамагнитных частиц заканчивается, но отжиг микронапряжений продолжается до ~ 920 К. Снижение χ в интервале 870–920 К не является примесным эффектом, а связано непосредственно с карбидом n -WC, а именно с уменьшением орбитального парамагнетизма $\chi_{V\text{orb}}$. Действительно, релаксация микронапряжений, происходящая при 870–920 К, уменьшает искажения локальной симметрии атомного окружения и деформационные искажения симметричных электронных оболочек ионных остовов. Это снижает до нуля вероятность перехода электронов из основного в возбужденное состояние, поэтому в результате релаксации микронапряжений при 870–920 К величина $||s|\hat{M}|0\rangle|^2 \rightarrow 0$, что приводит к исчезновению вклада орбитального парамагнетизма $\Delta\chi_{\text{orb}}$ и к снижению восприимчивости. Величина $\Delta\chi_{\text{orb}}$, оцененная по изменению величины $\chi(300, T)$ в интервале температур 870–920 К (рис. 4, кривая 3), равна $\sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. При $T > 920$ К, когда микронапряжения в карбиде n -WC отсутствуют, понижение χ обусловлено только температурной зависимостью примесного суперпарамагнетизма.

С учетом отмеченного разность восприимчивостей $\Delta\chi(T) = \chi_{n\text{-WC}}(T) - \chi_{\text{WC}}(T)$ исходного нанокристаллического карбида n -WC и крупнозернистого карбида WC в интервале 300–570 К (кривые 2 и 1 на рис. 4) является суммой парамагнитной восприимчивости $\chi_{p\text{-imp}}^{(m)}(T)$ растворенных примесей Fe и Co и орбитального парамагнетизма $\Delta\chi_{\text{orb}}$, т. е. $\Delta\chi(T) = \chi_{p\text{-imp}}^{(m)}(T) + \Delta\chi_{\text{orb}}$. Отсюда следует, что $\chi_{p\text{-imp}}^{(m)}(T) = \Delta\chi(T) - \Delta\chi_{\text{orb}}$ или

$$\chi_{p\text{-imp}}^{(m)}(T) = [\chi_{n\text{-WC}}(T) - \Delta\chi_{\text{orb}}] - \chi_{\text{WC}}(T). \quad (6)$$

Намагниченность растворенной примеси описывается зависимостью, характерной для парамагнетиков Кюри. Переходя от намагниченности M к восприимчивости χ , безразмерный парамагнитный вклад от одной примеси при температуре T в магнитном поле с напряженностью H можно представить [27] как

$$\chi_{p\text{-imp}}(T) = (n\mu_{\text{eff}}/H)L(\mu_{\text{eff}}H/k_B T), \quad (7)$$

где n — число атомов примеси в единице объема, $\mu_{\text{eff}} = p\mu_B$ — эффективный магнитный момент примесного атома, $L(x) = [\text{cth}(x) - 1/x]$ — функция Ланжевена. Массовая (т. е. на единицу массы вещества) восприимчивость примеси есть $\chi_{p\text{-imp}}^{(m)}(T) = \chi_{p\text{-imp}}(T)/\rho_i$, поэтому

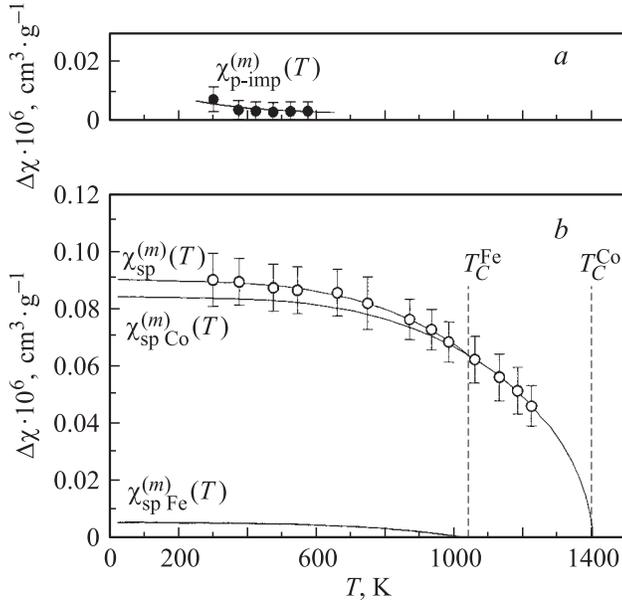


Рис. 5. Температурные зависимости массовой магнитной восприимчивости χ примесных фаз железа и кобальта в нанопорошке n -WC. *a* — экспериментальная магнитная восприимчивость (черные точки) растворенных Fe и Co: $\chi_{p-imp}^{(m)}(T) = [\chi_{n-WC}(T) - \Delta\chi_{orb}] - \chi_{WC}(T)$, описываемая функцией (9) при $c_{Fe} = 0.000036$ и $c_{Co} = 0.000073$; *b* — экспериментальный вклад в восприимчивость n -WC (белые точки) суперпарамагнитных примесных фаз Fe и Co: $\chi_{sp}^{(m)}(T) \equiv \chi_{spCo}^{(m)}(T) + \chi_{spFe}^{(m)}(T) = \chi_{n-WC}^{(ann)}(T) - \chi_{WC}(T)$, хорошо аппроксимирующийся функцией (12). Вертикальные штриховые линии — температуры Кюри железа и кобальта $T_C^{Fe} = 1043 \text{ K}$ и $T_C^{Co} = 1403 \text{ K}$. Аппроксимирующие кривые показаны сплошными линиями.

парамагнитный вклад нескольких примесей (на единицу массы) при температуре T в магнитном поле с индукцией H можно найти как сумму

$$\chi_{p-imp}^{(m)}(T) = \sum_i \frac{n_i \mu_{eff}^i}{\rho_i H} L\left(\frac{\mu_{eff}^i H}{k_B T}\right), \quad (8)$$

где ρ_i — плотность i -го примесного металла (индекс i соответствует сорту примеси). Если относительное (по массе) содержание примеси равно c_i , причем $c \ll 1$, то ее относительное объемное содержание равно $c_{Vi} \approx c_i \rho_{WC} / \rho_i$ и $n_i = c_{Vi} N_A \rho_i / A_i = c_i N_A \rho_{WC} / A_i$ (A_i — атомный вес i -й примеси, $\rho_{WC} = 15.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ — плотность карбида WC). Приравняем правые части формул (6) и (8) и подставим вместо n_i его выражение через концентрацию примеси $n_i = c_i N_A \rho_{WC} / A_i$. В результате из формул (6) и (8) следует, что при 300–570 K разность восприимчивостей исходного нанокристаллического карбида n -WC (за вычетом орбитального парамагнетизма) и крупнозернистого карбида WC можно

описать как

$$[\chi_{n-WC}(T) - \Delta\chi_{orb}] - \chi_{WC}(T) = \frac{\rho_{WC} N_A \mu_B}{H} \times \left[\frac{c_{Fe} p_{Fe}}{\rho_{Fe} A_{Fe}} L\left(\frac{p_{Fe} \mu_B H}{k_B T}\right) + \frac{c_{Co} p_{Co}}{\rho_{Co} A_{Co}} L\left(\frac{p_{Co} \mu_B H}{k_B T}\right) \right], \quad (9)$$

где $p_{Fe} = 2.22$ [31], $\rho_{Fe} = 7.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $A_{Fe} = 55.85$, $p_{Co} = 1.72$ [31], $\rho_{Co} = 8.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $A_{Co} = 58.93$. Экспериментальные значения разности восприимчивостей исходного нанокристаллического и крупнозернистого карбидов вольфрама, $\chi_{p-imp}^{(p)}(T) = [\chi_{n-WC}(T) - \Delta\chi_{orb}] - \chi_{WC}(T)$, в области от 300 до 570 K показаны на рис. 5, *a*. Функция (9) неплохо аппроксимирует экспериментальные значения $\chi_{p-imp}^{(m)}(T)$ (рис. 5, *a*) при $c_{Fe} = (3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ (~ 0.003 – 0.004 wt.%) и $c_{Co} = (7.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ (~ 0.007 – 0.008 wt.%), что удовлетворительно согласуется с данными спектрального анализа.

Если скачок на зависимости $\chi(T)$ карбида n -WC при 600–820 K связан с выделением примесных суперпарамагнитных частиц, то экспериментальный вклад в восприимчивость от суперпарамагнитной фазы $\chi_{sp}^{(m)}(T)$ равен разности между восприимчивостями $\chi_{n-WC}^{(ann)}(T)$ отожженного карбида n -WC (рис. 4, кривая 4) и $\chi_{WC}(T)$ крупнозернистого карбида WC (рис. 4, кривая 1), т.е.

$$\chi_{sp}^{(m)}(T) = \chi_{n-WC}^{(ann)}(T) - \chi_{WC}(T). \quad (10)$$

С другой стороны, суперпарамагнитный вклад (в расчете на единицу массы) при температуре T в магнитном поле H имеет вид

$$\chi_{sp}^{(m)}(T) = \sum_i \frac{n_{spi} \mu_{spi}}{\rho_{Mi} H} L\left(\frac{\mu_{spi} H}{k_B T}\right), \quad (11)$$

где n_{spi} — число суперпарамагнитных частиц сорта i в единице объема, L — функция Ланжевена. Если объем $V_{sp}^{(i)}$ суперпарамагнитной частицы сорта i не зависит от температуры, то $\mu_{spi} = V_{sp}^{(i)} M_s^{(i)}(T)$. Намагниченность насыщения i -го ферромагнетика при температуре T определяется как $M_s^{(i)}(T) = M_s^{(i)}(0) \text{th}\left(\frac{M_s^{(i)}(T) T_C^{(i)}}{M_s^{(i)}(0) T}\right)$,

где $M_s^{(i)}(0)$ — намагниченность насыщения при 0 K, $T_C^{(i)}$ — температура Кюри i -го ферромагнетика (для кристаллических железа и кобальта $M_s^{Fe}(0) = 1740 \text{ Gs}$, $T_C^{Fe} = 1043 \text{ K}$, $M_s^{Co}(0) = 1400 \text{ Gs}$ и $T_C^{Co} = 1403 \text{ K}$ [27,31]).

Поскольку $\chi_{sp}^{(m)}(T) \equiv \chi_{spCo}^{(m)}(T) + \chi_{spFe}^{(m)}(T) = \chi_{n-WC}^{(ann)}(T) - \chi_{WC}(T)$, то с учетом (11) получим

$$\chi_{n-WC}^{(ann)}(T) - \chi_{WC}(T) = \sum_i \frac{n_{spi} V_{sp}^{(i)} M_s^{(i)}(T)}{\rho_{Mi} H} \times L\left(\frac{V_{sp}^{(i)} M_s^{(i)}(T) H}{k_B T}\right). \quad (12)$$

В рассматриваемом случае суммирование в (12) ведется по двум сортам — Fe и Co. Зависимость намагни-

ченности насыщения от температуры $M_s^{(i)}(T)$ является трансцендентной функцией, поэтому для упрощения минимизации уравнения (12) предварительно провели численный расчет зависимостей $M_s^{\text{Fe}}(T)$ и $M_s^{\text{Co}}(T)$; рассчитанные температурные зависимости намагниченностей железа и кобальта непосредственно использовали при минимизации уравнения (12) для определения числа и объема суперпарамагнитных частиц железа и кобальта. Аппроксимация экспериментальной зависимости $\chi_{n\text{-WC}}^{(\text{ann})}(T) - \chi_{\text{WC}}(T)$ функцией (12) позволила найти вклады каждой из суперпарамагнитных фаз в примесную восприимчивость (рис. 5, *b*) и оценить объемы $V_{\text{sp}}^{\text{Fe}}$ и $V_{\text{sp}}^{\text{Co}}$ суперпарамагнитных частиц железа и кобальта, равные 4.0×10^{-20} и $4.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$, которым соответствуют линейные размеры частиц ~ 3 и $\sim 7 \text{ nm}$. Число суперпарамагнитных частиц железа и кобальта в единице объема равно $n_{\text{spFe}} = (5.9 \pm 1.0) \cdot 10^{12}$ и $n_{\text{spCo}} = (1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ соответственно. Как видно из рис. 5, *b*, наибольший и по существу основной примесный вклад в восприимчивость нанокристаллического карбида вольфрама дает кобальт. Выполненные расчеты являются оценочными, так как не учитывают растворимости Fe и Co в карбиде вольфрама.

Таким образом, при температуре 300–1250 К гексагональный карбид вольфрама WC в крупнозернистом и нанокристаллическом состояниях является слабым парамагнетиком. Нанокристаллический порошок *n*-WC сохраняет неизменный размер частиц $\sim 55 \text{ nm}$ при отжиге в интервале температур от 300 до 1200 К, тогда как полная релаксация микронапряжений происходит при 600–900 К. Эффекты, наблюдаемые на температурной зависимости магнитной восприимчивости нанокристаллического карбида вольфрама, связаны с релаксационным отжигом микронапряжений, который приводит к уменьшению вклада орбитального парамагнетизма в восприимчивость карбида *n*-WC и инициирует выделение примесных железа и кобальта в виде суперпарамагнитных частиц. Непосредственного влияния размера частиц нанокристаллического карбида вольфрама на его магнитную восприимчивость не обнаружено, так как размер частиц *n*-WC, составляющий $\sim 55 \text{ nm}$, еще не приводит к дискретности электронных состояний карбида вольфрама. Подобный эффект можно ожидать, если размер частиц карбида вольфрама не будет превышать 5 nm [3,6].

Авторы признательны В.А. Молдаверу за предоставленную возможность синтеза нанокристаллического порошка карбида вольфрама.

Список литературы

- [1] Nanomaterials: synthesis, properties and applications / Eds A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. The Johns Hopkins University, Baltimor (1998). 620 p.
- [2] H. Gleiter. Acta Mater. **48**, 1 (2000).
- [3] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Nanocrystalline materials. Cambridge Int. Sci. Publ., Cambridge (2004). 351 p.

- [4] А.И. Гусев. УФН **168**, 55 (1998).
- [5] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2000). 224 с.
- [6] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Физматлит, М. (2005). 416 с.
- [7] J. Löffler, J. Weissmüller, H. Gleiter. Nanostruc. Mater. **6**, 567 (1995).
- [8] J. Weissmüller, J. Löffler, M. Kleber. Nanostruct. Mater. **6**, 105 (1995).
- [9] T. Haubold, R. Birringer, B. Lengeler, H. Gleiter. Phys. Lett. A **135**, 461 (1989).
- [10] A.A. Rempel, A.I. Gusev. Phys. Stat. Sol. (b) **196**, 251 (1996).
- [11] A.A. Rempel, A.I. Gusev, R.R. Mulyukov, N.A. Amirkhanov. Nanostruct. Mater. **7**, 667 (1996).
- [12] A. Korznikov, O. Dimitrov, G. Korznikova. Ann. Chim. France **21**, 443 (1996).
- [13] T. Kizuka, Y. Nakagami, T. Ohata, I. Kanazawa, H. Ichinose, H. Murakami, Y. Ishida. Phil. Mag. A **69**, 551 (1994).
- [14] Y. Ishida, H. Ichinose, T. Kizuka, K. Sueenaga. Nanostruct. Mater. **6**, 115 (1995).
- [15] W. Klemm, W. Schüth. Z. Anorg. Allgem. Chem. **201**, 24 (1931).
- [16] B.E. Warren. X-ray diffraction. Dower Publications, N.Y. (1990). 381 p.
- [17] А.А. Ремпель, А.И. Гусев, С.З. Назарова, Р.Р. Мулюков. ДАН **347**, 750 (1996).
- [18] А.А. Ремпель, А.И. Гусев, Р.Р. Мулюков, Н.М. Амирханов. Металлофизика и новейшие технологии **18**, 14 (1996).
- [19] A.A. Rempel, S.Z. Nazarova. J. Metastable Nanocryst. Mater. **1**, 217 (1999).
- [20] A.A. Rempel, S.Z. Nazarova, A.I. Gusev. J. Nanoparticle Res. **1**, 485 (1999).
- [21] A.A. Rempel, S.Z. Nazarova, A.I. Gusev. In: Severe plastic deformation: towards bulk production of nanostructured materials / Ed. A. Burhanettin. Nova Sci. Publ., N.Y. (2006). P. 415–430.
- [22] W.H. Hall. Proc. Phys. Soc. Lond. A **62**, 741 (1949).
- [23] G.K. Williamson, W.H. Hall. Acta Metal. **1**, 22 (1953).
- [24] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.A. Magerl. Disorder and order in strongly non-stoichiometric compounds. Transition metal carbides, nitrides and oxides, Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–London (2001). 607 p.
- [25] А.И. Гусев, С.З. Назарова. УФН **175**, 681 (2005).
- [26] P.W. Selwood. Magnetochemistry. Interscience Publ., N.Y. (1956). 435 p.
- [27] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [28] L.F. Mattheiss, D.R. Hamann. Phys. Rev. B **30**, 1731 (1984).
- [29] Y. Liu, R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **38**, 9483 (1988).
- [30] G. Tammann, W. Oelsen. Z. Anorg. Chem. **186**, 257 (1930).
- [31] C. Kittel. Introduction to solid state physics. Wiley & Sons, N.Y.–Chichester–Brisbane (1996). 673 p.