

Spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität von Vanadincarbiden VC_x

Von

M. Ishikawa* und **Louis E. Toth**

Aus dem Department of Chemical Engineering and Material Science,
University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455, U.S.A.

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 26. März 1971)

*Specific Heats and Magnetic Susceptibilities
of Vanadium Carbides VC_x*

Low temperature specific heats and room temperature magnetic susceptibilities of sintered vanadium carbide samples were measured as a function of carbon concentration. The variations of γ and χ with composition are discussed in comparison with those of niobium and tantalum carbides.

Es werden von gesinterten Vanadincarbidgeproben die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen und die magnetischen Suszeptibilitäten bei Zimmertemperatur gemessen. Die Abhängigkeiten von γ und χ von der Kohlenstoffkonzentration werden diskutiert und mit denen bei Niob- und Tantalcarbiden verglichen.

Einleitung

Übergangsmetallcarbide sind Hartmetalle, die kovalente und metallische Eigenschaften vereinen¹. Ihre Elektronenstruktur ist noch immer nicht genau bekannt, obwohl in letzter Zeit ausgedehnte Untersuchungen darüber durchgeführt wurden². Eine besonders interessante Verbindung ist das Vanadincarbid. Messungen der magnetischen Suszeptibilität³ ließen vermuten, daß seine Elektronenstruktur eher der der Titan- oder Zirkoncarbide in der Nachbargruppe des Periodensystems als der der Niob- oder Tantalcarbide in derselben Gruppe gleicht. Zum besseren Verständnis der Elektronenstruktur des Vanadincarbids entschlossen wir uns daher, die spezifische Wärme und die magnetische Suszeptibilität von Vanadincarbid in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration zu messen. Beide Messungen wurden an demselben

* Derzeit: Ohio University, Department of Physics, Athens, OH 45701, U.S.A.

Probensatz durchgeführt, um einen exakten Vergleich von Suszeptibilität und spezifischer Wärme zu ermöglichen.

Experimenteller Teil

Alle Proben wurden hergestellt, indem man Vanadin und Graphitpulver gut durchmischte und in zylindrischen Graphittiegeln bei Temperaturen

Tabelle 1. Durch Neutronenaktivierung bestimmter Sauerstoffgehalt der gesinterten Vanadincarbidproben

	VC _{0,875}	VC _{0,865}	VC _{0,823}	VC _{0,754}	VC _{0,70}	VC _{0,654}
O ₂ (in ppm)	315	159	219	2650	3860	2970

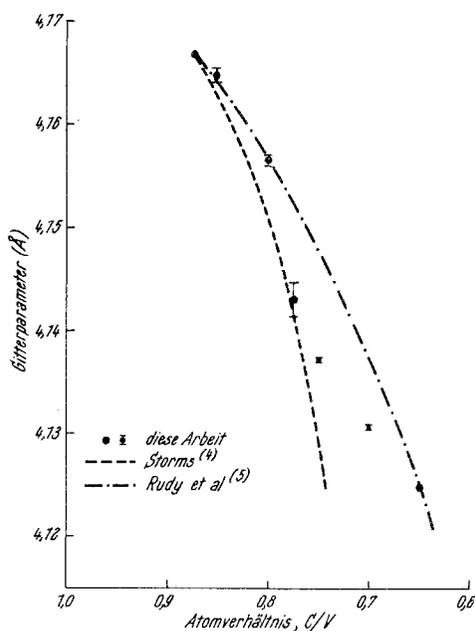


Abb. 1. Gitterparameter der VC_x-Legierungen

zwischen 1800 °C und 2100 °C in Reinargonatmosphäre heißpreßte. Zur Überprüfung der Homogenität wurden die Gitterparameter der einander gegenüberliegenden Enden der Proben in einer *Debye—Scherrer*-Röntgenkamera mit Ni-gelilterter CuK α -Strahlung gemessen. Alle Röntgendiagramme zeigen sehr scharfe Linien und gut aufgelöste Dublette, bei einigen Proben jedoch bestand ein kleiner Längsgradient der Zusammensetzung; sie schwankte an den entgegengesetzten Enden um weniger als 0,01 im Atomverhältnis C/V. Die Zusammensetzung der Proben hoher Kohlenstoffkonzentration wurde durch Vergleich ihrer Gitterparameter mit den Werten von *Storms*⁴ bestimmt. Von drei Proben mit kleinem Kohlenstoffgehalt wurde die nominelle Zusammensetzung angenommen, weil es schwierig ist, die in

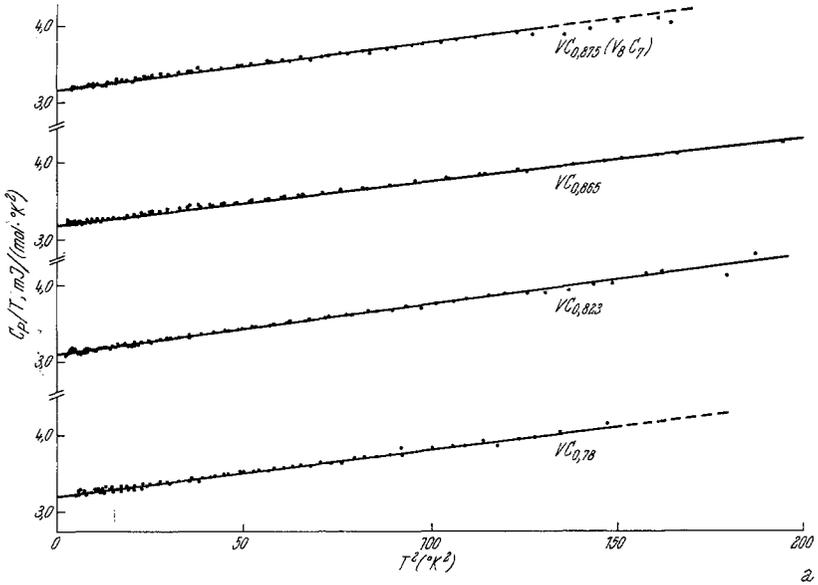


Abb. 2a

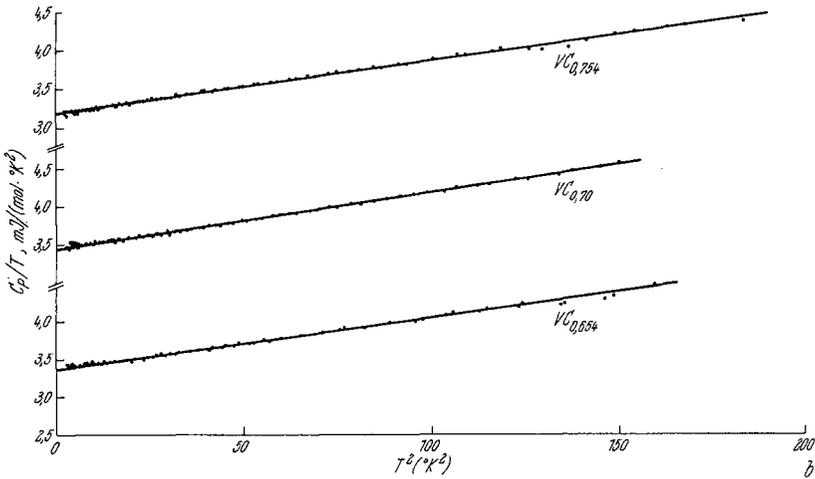


Abb. 2b

Abb. 2. a) Spezifische Wärmen bei tiefer Temperatur von $VC_{0,875}$, $VC_{0,865}$, $VC_{0,823}$ und $VC_{0,78}$; b) Spezifische Wärmen bei tiefer Temperatur von $VC_{0,754}$, $VC_{0,70}$ und $VC_{0,654}$

ihnen enthaltene erhebliche Sauerstoffmenge zu berücksichtigen (vgl. Tab. 1). In Abb. 1 sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit den Literaturwerten^{4,5} gegenübergestellt.

Nach der Messung der spezifischen Wärme wurde der Sauerstoffgehalt jeder Probe durch Neutronenaktivierung⁶ bestimmt (Tab. 1). Weiters wurde chemisch der Kohlenstoffgehalt der Proben ermittelt; man sieht, daß alle Proben eine kleine Menge nicht umgesetzten, freien Kohlenstoff enthielten.

Nach der Messung der spezifischen Wärme wurden die gesinterten Proben für die Messung der magnetischen Suszeptibilität zu feinem Pulver gerieben; durch das Mahlen ggf. eingeschleppte ferromagnetische Verunreinigungen wurden durch Waschen mit Salzsäure entfernt. An den gereinigten Proben konnten innerhalb der Meßgenauigkeit kein Einfluß ferromagnetischer Verunreinigungen festgestellt werden.

Die spezifischen Wärmen bei tiefer Temperatur wurden in einem adiabatischen Kalorimeter von 1,5 bis 15 °K gemessen. Die Beschreibung und ihre Arbeitsweise haben wir schon an anderer Stelle beschrieben⁷.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität bei Zimmertemperatur erfolgte in homogenen Feldern von 3 bis 7 kG nach der Standardmethode von *Gouy*.

Ergebnisse

Die experimentell bestimmten C_p -Werte findet man in den Abb. 2a und b. Tab. 2 und die Abb. 3a und b zeigen die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus Messungen im Temperaturbereich von 2 bis 11 °K bestimmten Werte für γ und Θ_D . Weiters findet man in den Abbildungen die Meßwerte von *Lowndes* und Mitarb.⁸ für VC_x und die von *Toth* und Mitarb.⁹ für NbC_x und TaC_x .

Tabelle 2. Werte von γ und Θ_D für Vanadincarbide

	γ (mJ/Mol °K ²)	Θ_D (°K)
$VC_{0,875}$	3,18	686
$VC_{0,865}$	3,21	691
$VC_{0,823}$	3,11	669
$VC_{0,78}$	3,23	687
$VC_{0,754}$	3,19	673
$VC_{0,70}$	3,44	640
$VC_{0,65}$	3,38	663

Diskussion

Wie man aus Abb. 3 a sieht, ändert sich der Wert von γ des Systems VC_x im gemessenen Zusammensetzungsbereich nur geringfügig. In der Gegend von $x = 0,85$ und $x = 0,7$ zeigen sich zwei kleine Peaks. Auch *Lowndes* und Mitarb.⁸ fanden den Peak bei der hohen Kohlenstoffkonzentration, wenn sich auch der numerische Wert von unserem etwas unterscheidet. Der andere Peak in den nichtstöchiometrischen Legierungen könnte durch eine größere Verunreinigung durch Sauerstoff entstanden sein. *Lowndes* und Mitarb.⁸ erklären den Peak bei der höheren

Kohlenstoffkonzentration, indem sie ihn mit einem kleinen Peak in der von *Lye* und Mitarb.^{2, 11} berechneten Kurve der Zustandsdichten von TiC in Zusammenhang bringen. Sie stellten fest, daß die Peakbreite etwa

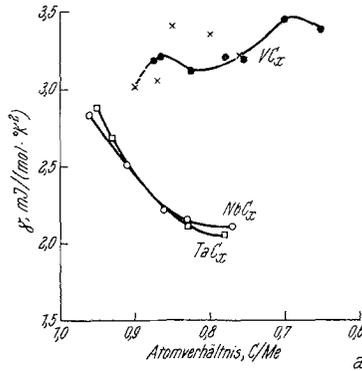


Abb. 3 a

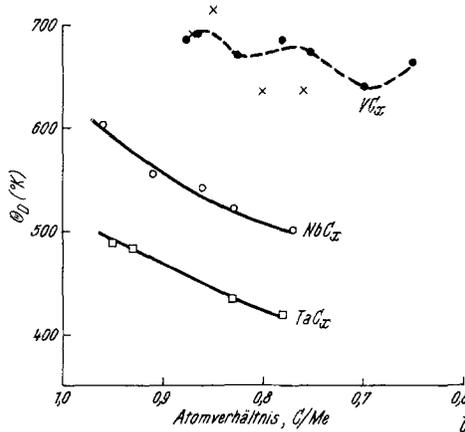


Abb. 3 b

Abb. 3. a) Koeffizient der Elektronenwärme von VC_x , NbC_x und TaC_x (●, vorliegende Abhandlung; × ... *Lowndes* und Mitarb.⁸; ○, □ ... *Toth* und Mitarb.⁹) b) *Debye*-Temperatur für VC_x , NbC_x und TaC_x (●, vorliegende Abhandlung; × ... *Lowndes* und Mitarb.⁸; ○, □ ... *Toth* und Mitarb.⁹)

0,1 eV entspricht. Dieser Wert könnte zu klein sein, um mit einem Peak in der Kurve der Zustandsdichten, die aus einem Histogramm mit einem Energieintervall von nur 0,1 eV konstruiert wurde, in Zusammenhang gebracht werden zu können. Andererseits fanden *Caudron* und Mitarb.¹² im System $Ti_xV_{1-x}C_y$ keinen entsprechenden Peak in der Änderung von γ mit der Zusammensetzung. Sie schlugen daher vor, daß der Peak im

VC_x -System möglicherweise durch eine Ordnung der Kohlenstoffleerstellen verursacht sein könnte. Die Leerstellen in $VC_{0,875}$ sind geordnet¹³ und daher scheint diese Annahme zu stimmen. Die Frage steht jedoch noch immer zur Diskussion.

In den Systemen NbC_x und TaC_x zeigt γ eine ausgeprägtere Veränderung mit der Zusammensetzung, als das bei VC_x der Fall ist (Abb. 3a). Dies kann dadurch verursacht sein, daß die Wellenfunktionen der Elektronen von V in den Carbiden im Vergleich mit denen von Nb

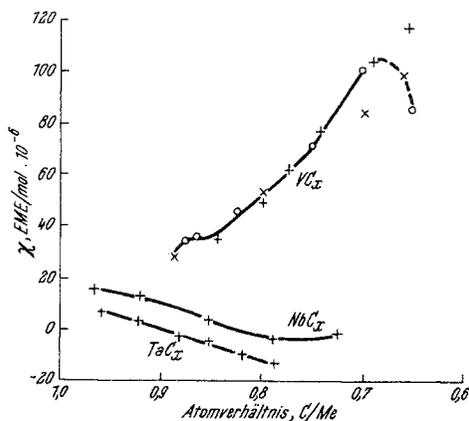


Abb. 4. Magnetische Suszeptibilitäten von VC_x , NbC_x und TaC_x (vorliegende Abhandlung; *Bittner* und Mitarb. und *Costa*¹⁰.)

und Ta in deren Monocarbiden stärker lokalisiert sind. *Froidevaux* und Mitarb.¹³ befürworten auf Grund ihrer NMR-Analysen der Legierungen VC_x und NbC_x diese Vorstellung. Da Nb und Ta weiterreichende Wellenfunktionen besitzen, ist die durch die Kohlenstoffatome verursachte Störung in NbC_x und TaC_x nicht so wirksam wie bei VC_x . Ein starres Bändermodell paßt daher für NbC_x und TaC_x besser als für VC_x .

Zum besseren Verständnis der Veränderung von γ im VC_x -System wurde an denselben Proben, die zur Messung der spezifischen Wärme herangezogen worden waren, die magnetische Suszeptibilität bei Zimmertemperatur gemessen. Abb. 4 zeigt die Ergebnisse unserer Messungen der magnetischen Suszeptibilität gemeinsam mit denen von *Bittner* und *Goretzki*³ und von *Costa*¹⁰. Im Gegensatz zum Verhalten von γ zeigen die Werte von χ ausgeprägte Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration. Die Abhängigkeit ist annähernd linear, jedoch findet sich bei Proben hoher χ -Konzentration ein kleiner Peak. Die Lage dieses Peaks in der χ -Kurve entspricht dem in der γ -Kurve. Der Verlauf von χ im System VC_x unterscheidet sich beträchtlich von dem in den Systemen NbC_x und TaC_x , in denen sich χ und γ in ähnlicher Weise mit der

Zusammensetzung ändern. Dieses Ergebnis läßt sich durch folgende Analyse erklären.

Die elektronischen Zustandsdichten bei den mit γ und χ assoziierten *Ferminiveaus* lassen sich aus den Meßergebnissen nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$N_\gamma(0) = \frac{3}{2\pi^2 k_B^2} \gamma$$

$$N_\chi(0) = \frac{1}{2\mu_B^2} \chi_p$$

Dabei bedeutet μ_B ein *Bohr-Magneton* und χ_p die durch s- und d-Elektronen in einem *Zwei-Bänder-Modell* verursachte paramagnetische Spin-Suszeptibilität. Zur Berechnung von $N_\chi(0)$ muß man χ_p vom experimentell gemessenen Wert von χ_{total} abtrennen. Bei der in Abb. 5 gezeigten ersten Berechnung wurde χ_p gleich χ_{total} angenommen. Wie man sieht, weicht $N_\gamma(0)$ bei den kleineren Kohlenstoffkonzentrationen stark von $N_\chi(0)$ ab. Dieses Ergebnis steht zur annähernd parallelen Veränderung dieser Zustandsdichten in Übergangsmetall-Legierungen^{14, 15} in Widerspruch. Da die Vanadincarbide keine Supraleitfähigkeit zeigen¹⁶, konnte die Verstärkung von γ durch Elektron-Phonon-Wechselwirkungen¹⁴ nicht berechnet werden und wurde vernachlässigt. Als Ursache für die Unterschiede zwischen $N_\gamma(0)$ und $N_\chi(0)$ wurden zwei Möglichkeiten betrachtet:

1. Die Verstärkung von χ durch *Coulombwechselwirkungen*¹⁴ und
2. große Bahnbeiträge zu χ_{total} ^{17, 18}.

Im Falle, daß *Coulombwechselwirkungen* für die Unterschiede verantwortlich sein sollten, wäre ein gut definiertes Verhalten der *Knightverschiebung* zu erwarten. Durch *Coulombwechselwirkungen* wird nur die paramagnetische Spinsuszeptibilität χ_p verstärkt¹⁴ und daher wird auch der paramagnetische Spinbeitrag der s- und d-Elektronen zur gesamten *Knightverschiebung* verstärkt^{13, 19}. Gäbe es in den Vanadincarbiden starke *Coulombwechselwirkungen*, so sollte die gesamte *Knightverschiebung* mit abnehmender Kohlenstoffkonzentration immer negativer werden. Der — negative — Beitrag der d-Elektronen spielt in VC_x eine wichtigere Rolle als der positive Beitrag der s-Elektronen¹³. Diese Erwartung steht jedoch mit der Beobachtung von *Froidevaux* und *Rossier* in Widerspruch, die fanden, daß die *Knightverschiebung* von negativen zu positiven Werten anwächst, wenn man aus dem System VC_x Kohlenstoff entfernt, und daß die Verschiebung annähernd temperaturunabhängig ist.

Die zweite in Betracht gezogene Möglichkeit, daß nämlich nichtstöchiometrische VC_x -Systeme große Bahnbeiträge haben, steht dagegen

offenbar mit der experimentell beobachteten *Knight*-verschiebung und dem vorgeschlagenen Modell der Elektronenstruktur des Vanadincarbids in Einklang.

Die gesamte magnetische Suszeptibilität, χ_{total} , kann näherungsweise als Summe des Spinmagnetismus der d-Elektronen und des Bahnmagnetismus dargestellt werden, also:

$$\chi_{\text{tot}} \simeq \chi_{p^d} + \chi_{p^{\text{orb}}}.$$

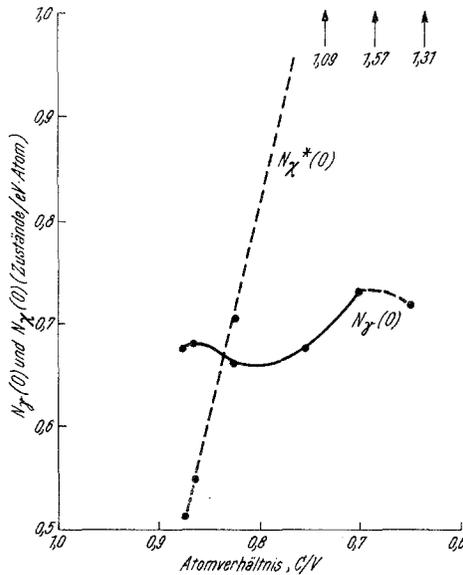


Abb. 5. Abhängigkeit von $N_{\gamma}(0)$ und $N_{\chi^*}(0)$ im System VC_x

Der durch die s-Elektronen verursachte Spinparamagnetismus χ_{p^s} und der durch den Atomrumpf verursachte Diamagnetismus χ_a^{core} sind, wie man aus der Analyse von metallischem Vanadin weiß²², klein, und heben einander annähernd auf. Wir nehmen an, daß $N_{\chi}(0)$ proportional χ_{p^d} ist. Wir nehmen weiters an, daß sich $N_{\chi}(0)$ und $N_{\gamma}(0)$ in ähnlicher Weise mit dem Kohlenstoffgehalt ändern. Ein solches paralleles Verhalten findet man bei den meisten Legierungen der Übergangsmetalle. Weiter nehmen wir den Wert Null für $\chi_{p^{\text{orb}}}$ bei der größten Kohlenstoffkonzentration des VC_x -Systems an und nehmen an, daß man $\chi_{p^{\text{orb}}}$ durch Subtraktion des berechneten χ_{p^d} von χ_{tot} erhalten kann. Tab. 3 zeigt das Resultat dieser Berechnungen. Wenn auch die numerischen Werte keine große qualitative Bedeutung haben, so sieht man doch aus der Tabelle, daß der paramagnetische Bahnbeitrag mit sinkender Kohlenstoffkonzentration rasch zunimmt.

Tabelle 3. Numerische Ergebnisse der χ_p^{orb} -Bestimmung in VC_x-Legierungen

x =	0,875	0,865	0,823	0,754	0,70	0,65
χ_{tot} [e.m.E./Mol]	$33,1 \cdot 10^{-6}$	35,4	45,4	70,1	101,5	84,6
$N\chi^*(0)$ [Zustände/eV-Atom]	0,513	0,548	0,705	1,09	1,57	1,31
γ [mJ/Mol °K ²]	3,18	3,21	3,11	3,19	3,44	3,38
$N\gamma(0)$ [Zustände/eV-Atom]	0,674	0,680	0,659	0,677	0,729	0,717
$N_p^d(0)$ [Zustände/eV-Atom]	0,513	0,518	0,502	0,515	0,555	0,546
χ_x^d [e.m.E./Mol]	$33,1 \cdot 10^{-6}$	33,5	32,4	33,3	35,8	35,3
χ_p^{orb} [e.m.E./Mol]	$0,0 \cdot 10^{-6}$	1,9	13,1	36,8	65,7	49,3

Mol* bezieht sich auf ein gAtom V.

Der Bahnparamagnetismus wird näherungsweise durch die Energiebandbreite und die relative Besetzung des Bandes bestimmt²¹. Die berechnete Abhängigkeit von χ_p^{orb} von der Kohlenstoffkonzentration im System VC_x stimmt mit dem oben behandelten Einfluß der Kohlenstoffatome auf die d-Orbitalwechselwirkungen zwischen benachbarten Vanadinatomen überein. Entzieht man Kohlenstoff, so verringern sich die d-Orbitalwechselwirkungen mit den Kohlenstoffatomen; die Bandbreite wird folglich verkleinert. Diese Verkleinerung führt zu einem Anwachsen von χ_p^{orb} . Allerdings müßte diese Erklärung noch durch Berechnungen der Bandstruktur der VC_x-Legierungen gestützt werden.

Auch das NbC_x-System läßt sich in dieser Weise analysieren. NMR-Untersuchungen¹³ des Systems NbC_x zeigten, daß die *Knight*-verschiebung negativ und von der Kohlenstoffkonzentration relativ unabhängig ist. Die Verschiebung hängt stark von der Temperatur ab. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß wahrscheinlich χ_p^d eine größere Rolle spielt als χ_p^{orb} , denn χ_p^d hängt gewöhnlich viel stärker von der Temperatur ab als χ_p^{orb} . Wie man in Abb. 4 sieht, wird im NbC_x-System χ_{tot} bei kleinen Kohlenstoffkonzentrationen negativ. Daraus kann man vermuten, daß χ_d^{core} im NbC_x-System größer ist als in VC_x. Im Falle des Nb beträgt $\chi_p^{\text{core}} = 20 \cdot 10^{-6}$ e.m.E./Mol²², beim V hingegen nur $-7 \cdot 10^{-6}$ e.m.E./Mol²⁰.

Die Gesamtänderung der magnetischen Suszeptibilität scheint bei NbC_x also hauptsächlich durch die Änderung von χ_p^d bestimmt zu sein. Die γ -Werte nehmen mit kleineren Kohlenstoffkonzentrationen ziemlich schnell ab und daher verringert sich auch χ_p^d . χ_{tot} wird negativ, weil χ_d^{core} von ziemlich großem Absolutbetrag und negativ ist. Von χ_p^{orb} ist anzunehmen, daß sein Wert klein ist und sich nicht stark mit der Kohlenstoffkonzentration ändert. Wegen der diffusen Natur der d-Wellenfunktionen von Nb und NbC¹³ haben die Kohlenstoffatome in NbC_x einen geringeren Einfluß auf die d-Orbitalwechselwirkungen als in

VC_x . Daher erwarten wir für NbC_x eine größere Bandbreite und folglich einen kleineren Wert für χ_p^{orb} .

Von Interesse ist weiter, daß der Sauerstoffgehalt in VC_x dem Wert von γ annähernd proportional ist. Auf Grund dieses Verhältnisses könnte man vermuten, daß die Löslichkeit von Sauerstoff in Carbiden durch einen elektronischen Effekt beeinflußt wird. Derartige Einflüsse hat man in anderen Übergangsmetall-Legierungen beobachtet^{23, 24}.

Zusammenfassung

Die γ -Werte von VC_x -Legierungen hängen — im Vergleich mit denen von NbC_x und TaC_x — nur wenig von der Kohlenstoffkonzentration ab. Hingegen ändert sich die magnetische Suszeptibilität von VC_x stärker mit der Kohlenstoffkonzentration als dies bei NbC_x oder TaC_x der Fall ist. Aus NMR-Messungen und den in der vorliegenden Arbeit angeführten Berechnungen folgt, daß im System VC_x der Bahnmagnetismus eine wichtige Rolle spielt. χ_p^{orb} hängt stark von der Kohlenstoffkonzentration im System VC_x ab. Eine versuchsweise Erklärung hierfür wurde durch Berücksichtigung der lokalisierten Natur der Wellenfunktionen der Vanadinatome gegeben. Die durch den Kohlenstoff verursachte Störung wirkt sich im System VC_x stärker aus als im System NbC_x . Daher scheint für NbC_x und TaC_x ein starres Bändermodell besser angemessen als für VC_x .

Literatur

- ¹ P. Schwarzkopf und R. Kieffer, Refractory Hard Metals. New York: Macmillan. 1963.
- ² R. G. Lye, Atomic and Electronic Structure of Metals. Amer. Soc. for Metals, Ohio (1967).
- ³ H. Bittner und H. Goretzki, Mh. Chem. **93**, 1000 (1962).
- ⁴ E. K. Storms, The Refractory Carbides. New York: Academic Press. 1967.
- ⁵ E. Rudy, St. Windisch und C. E. Brukl, Planseeber. Pulvermet. **16**, 3 (1968).
- ⁶ Für die Durchführung danken wir der Gulf Radiation Technology Division, Gulf Energy and Environmental Systems Inc., San Diego, Calif.
- ⁷ L. E. Toth, AFOSR — 68 — 0265 (Feb. 1968).
- ⁸ D. H. Lowndes, Jr., L. Finegold und R. G. Lye, Phil. Mag. **21**, 245 (1970).
- ⁹ L. E. Toth, M. Ishikawa und Y. A. Chang, Acta Met. **16**, 1183 (1968).
- ¹⁰ P. Costa, Thesis (1968).
- ¹¹ R. G. Lye und E. M. Logothetis, Physic. Rev. **147**, 622 (1966).
- ¹² R. Caudron, J. Castaing und P. Costa, Solid State Commun. **8**, 621 (1970).
- ¹³ C. Froidevaux und D. Rossier, J. Physic. Chem. Solids **28**, 1197 (1967).
- ¹⁴ G. Gladstone, M. A. Jensen und J. R. Schrieffer, Superconductivity, Vol. II (R. D. Parks, ed.). New York: Marcel Dekker Inc. 1969.
- ¹⁵ S. A. Nennomov, Phys. Metals Metallog. **19**, 4, 66 (1965).

¹⁶ *D. W. Bloom, L. Finegold, R. G. Lye, R. Radebaugh und J. D. Siegarth*, Phys. Letters, **33 A**, 137 (1970) untersuchten einige Vanadiumcarbid-Einkristalle bis herab zu 30 mK und fanden keine Supraleitfähigkeit.

¹⁷ *R. Kubo und Y. Obata*, J. Phys. Soc. Japan **11**, 547 (1956).

¹⁸ *W. Hume-Rothery*, Electronic Structure and Alloy Chemistry of Transition Elements (*P. A. Beck*, ed.), AIME. 1963.

¹⁹ *A. M. Clogston, V. Jaccarino und Y. Yafet*, Phys. Rev. **134**, A 650 (1964).

²⁰ *J. Butterworth*, Proc. Phys. Soc. [London] **83**, 71 (1964).

²¹ *C. M. Place und P. Rhodes*, J. Appl. Phys. **39**, 1282 (1968).

²² *T. H. Geballe, B. T. Matthias, J. P. Remeika, A. M. Clogston, V. B. Compton, J. P. Maita und H. J. Williams*, Physics **2**, 293 (1966).

²³ *D. W. Jones und A. D. McQuillan*, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1441 (1962).

²⁴ *K. A. Chao und G. S. Ansell*, J. Appl. Phys. **41**, 417 (1970).