

## Berechnung der magnetischen Suszeptibilitäten von Übergangsmetallmonocarbiden, -mononitriden und -monoxiden\*

Von

**Renate Eibler und Adolf Neckel**

Aus dem Institut für Technische Elektrochemie der Technischen Hochschule  
Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. Januar 1975)

### *Calculation of the Magnetic Susceptibilities of Transition Metal Monocarbides, Mononitrides and Monoxides*

Results of Augmented Plane Wave (*APW*) band structure calculations are used to determine the magnetic susceptibilities of some transition metal monocarbides, mononitrides and monoxides (TiC, TiN, TiO, VC, VN, VO, NbC, NbN) assuming stoichiometric composition. Contributions to the susceptibility arising from the orbital para- and diamagnetism and the spin paramagnetism are determined separately. The orbital susceptibility terms are calculated by means of the model of *Kubo* and *Obata*. The calculated susceptibilities are compared with measured values. The approximations in the calculation of the orbital susceptibility terms are discussed especially with regard to the agreement between calculated and measured susceptibilities for the individual compounds.

Similar calculations are performed for the susceptibilities of non-stoichiometric  $VC_x$ -phases, for which *APW*-Virtual Crystal Approximation (*VCA*) band structure calculations are available.

### 1. Einleitung

Die Übergangsmetallcarbide, -nitride und -oxide sind Verbindungen von hohem theoretischen und praktischen Interesse. Vor allem die Monocarbide und -nitride vereinigen metallische Leitfähigkeit mit großer Härte und hohen Schmelzpunkten, so daß die in diesen Verbindungen auftretenden Bindungsmechanismen Gegenstand zahlreicher Diskussionen waren.

Einige dieser Verbindungen, wie z. B.  $VO^1$ , sind antiferromagnetisch,

\* Herrn Prof. Dr. O. *Hromatka* zu seinem 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

die meisten zeigen jedoch — wie auch die entsprechenden Übergangsmetalle — in stöchiometrischer Zusammensetzung einen im wesentlichen temperaturunabhängigen schwachen Paramagnetismus<sup>2</sup>. Außerdem erweist sich ihre magnetische Suszeptibilität in hohem Maße abhängig von der Fehlstellenkonzentration der Probe<sup>3-5</sup>, was unter anderem auch die starke Streuung der gemessenen Suszeptibilitätswerte für manche Verbindungen bedingen dürfte.

In früheren Arbeiten<sup>6</sup> wurden die gemessenen paramagnetischen Suszeptibilitäten als Spinsuszeptibilitäten vom *Paulityp* interpretiert.

In der Literatur<sup>4, 5</sup> wurde jedoch darauf hingewiesen, daß der starke Anstieg der Suszeptibilität von nichtstöchiometrischem  $VC_x$  mit zunehmender Fehlstellenkonzentration auf die wachsende Bedeutung orbitaler paramagnetischer Beiträge zurückzuführen sein dürfte.

Ebenso zeigten Messungen des gyromagnetischen Verhältnisses<sup>7</sup>, des Knightshiftes<sup>8</sup> und der magnetischen Suszeptibilität von Einkristallen<sup>9</sup>, die in den letzten Jahren an Metallen durchgeführt wurden, daß ein großer Anteil der gemessenen paramagnetischen Suszeptibilität auf orbitale Beiträge zurückzuführen ist. Aus diesen Gründen erschien es interessant, für einige Übergangsmetallverbindungen Berechnungen der Suszeptibilität unter besonderer Berücksichtigung orbitaler Beiträge durchzuführen. Da die Spin—Bahnkopplung als vernachlässigbar klein angenommen werden kann<sup>10</sup>, können Spin- und Bahnbeiträge zur Suszeptibilität getrennt erfaßt werden.

Eine exakte Berechnung der orbitalen Suszeptibilitätsbeiträge ist auch im Rahmen der Einelektronennäherung theoretisch sehr aufwendig und numerisch kaum durchführbar. Es existieren verschiedene vereinfachte Modelle zur näherungsweise Bestimmung der orbitalen Suszeptibilität. In der vorliegenden Arbeit wird das Modell von *Kubo* und *Obata*<sup>11</sup> gewählt, das die Einzentrennäherung benützt. Es gibt zwar Verfahren zur Berechnung der orbitalen magnetischen Suszeptibilität, z. B. das von *Hebborn* und *Sondheimer*<sup>12</sup>, welche die Einzentrennäherung nicht einführen. Diese Methoden setzen aber die Kenntnis der ersten und zweiten Ableitungen der Einelektronenenergien eines Kristalls nach dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und der Ableitungen des gitterperiodischen Anteils der Blochfunktionen nach Impuls- und Raumkoordinaten voraus. Diese Größen lassen sich aber nur in Spezialfällen<sup>13</sup> aus einer Bandstrukturrechnung ermitteln und sind im allgemeinen nicht bekannt.

Im Rahmen des Modells von *Kubo* und *Obata* für die orbitalen Beiträge werden die magnetischen Suszeptibilitäten für die stöchiometrischen Verbindungen TiC, TiN, TiO, VC, VN, VO, NbC, NbN sowie für einige nichtstöchiometrische  $VC_x$ -Phasen berechnet.

Unter Vernachlässigung der Spin—Bahnkopplung kann man die magnetische Suszeptibilität in vier Terme aufgliedern:

$$\chi = \chi^p + \chi^{\text{orb}} + \chi_{\text{Val}}^{\text{dia}} + \chi_{\text{core}}^{\text{dia}} \quad (1)$$

Unter  $\chi^p$  versteht man den *Paulischen* Spinparamagnetismus,  $\chi^{\text{orb}}$  entspricht den orbitalen paramagnetischen Beiträgen der Valenzelektronen,  $\chi_{\text{Val}}^{\text{dia}}$  ihren diamagnetischen orbitalen Beiträgen und  $\chi_{\text{core}}^{\text{dia}}$  den diamagnetischen Beiträgen der Rumpfelektronen.

Im folgenden soll die Ermittlung dieser vier Beiträge aus Ergebnissen von Bandstrukturrechnungen besprochen werden.

## 2. Durchführung der Berechnungen

### 2.1. Bandstrukturrechnungen

Es standen Energieeigenwerte an 19  $\mathbf{k}$ -Punkten in 1/48 der ersten Brillouinzone für die in der NaCl-Struktur kristallisierenden Verbindungen TiC<sup>14</sup>, TiN<sup>15</sup>, TiO<sup>15</sup>, VC<sup>16</sup>, VN<sup>15</sup>, VO<sup>15</sup>, NbC<sup>17</sup> und NbN<sup>18</sup> zur Verfügung, die nach der quasiselbstkonsistenten *APW*-Methode<sup>19, 20</sup> berechnet worden waren. Zur Ermittlung der Eielektronenenergien der nichtstöchiometrischen VC<sub>x</sub>-Phasen VC<sub>0,87</sub>, VC<sub>0,833</sub>, VC<sub>0,79</sub> und VC<sub>0,75</sub> wurde die *APW*-Virtual-Crystal-Approximation von *Schoen*<sup>21, 22</sup> verwendet.

### 2.2. LCAO-Interpolation

Der Rechenzeitaufwand für eine quasiselbstkonsistente *APW*-Rechnung ist so groß, daß nur für wenige  $\mathbf{k}$ -Punkte hoher Symmetrie Eielektronenenergien und -wellenfunktionen nach der *APW*-Methode ermittelt werden können. Für eine hinreichend genaue Berechnung physikalischer Eigenschaften, wie etwa der magnetischen Suszeptibilität, muß man aber die Kenntnis der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Eielektronenhamiltonoperators an zahlreichen  $\mathbf{k}$ -Punkten voraussetzen.

In der vorliegenden Arbeit werden Energieeigenwerte und Eigenvektoren mit Hilfe des LCAO-Interpolationsverfahrens von *Slater* und *Koster*<sup>23</sup> bestimmt. Bei diesem Interpolationsverfahren wird angenommen, daß die Eielektronenwellenfunktionen aus einer Linearkombination von Blochsummen bestehen:

$$\Psi_m^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_n c_n^m(\mathbf{k}) \chi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2)$$

$c_n^m(\mathbf{k})$ : Linearkombinationskoeffizienten  
 $m$ : Bandindex

Die *Blochsummen*  $\chi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  haben folgende Form:

$$\chi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_n + \mathbf{T}_n)} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n - \mathbf{T}_n) \quad (3)$$

Die Summe über  $\mathbf{t}_n$  ist über alle *NG* Gittertranslationen, die nicht aus dem sich periodisch wiederholenden Fundamentalbereich des Kristalls herausführen, zu erstrecken. Die  $\phi_n$  sind Atomwellenfunktionen, die an Atomen in der Entfernung  $\mathbf{T}_n$  vom jeweiligen Ursprung der Elementarzelle zentriert sind. Sie enthalten als winkelabhängigen Anteil Kugelflächenfunktionen.

In der hier vorliegenden Form des LCAO-Interpolationsverfahrens wird die Orthogonalität der *Blochsummen* (3) vorausgesetzt. Die *Blochsummen* (3) sind dann orthogonal zueinander, wenn die Atomorbitale in (3) durch *Löwdinorbitale*<sup>23</sup> mit dem gleichen Symmetrieverhalten ersetzt werden. Die *Löwdinorbitale* gehen durch kanonische Orthogonalisierung<sup>23</sup> aus den Atomorbitalen hervor.

Für die Kristallwellenfunktion (2) wird eine Linearkombination von neun *Blochsummen* verwendet, die aus 2 s- und 2 p-Atomfunktionen am Nichtmetallatom und 3 d- bzw. 4 d-Atomfunktionen am Metallatom gebildet sind.

Für jede Verbindung werden die Eigenvektoren (Linearkombinationskoeffizienten)  $c_n^m(\mathbf{k})$  und die Eigenwerte  $E_m(\mathbf{k})$  des LCAO-*Hamiltonoperators* für eine große Anzahl von  $\mathbf{k}$ -Punkten mit Hilfe von optimierten LCAO-Parametersätzen berechnet, die jeweils 41 Wechselwirkungsparameter<sup>16, 22</sup> enthalten. Die 41 Wechselwirkungsparameter werden mit Hilfe einer nichtlinearen Ausgleichsrechnung so bestimmt, daß sie eine optimale Anpassung der Eigenwerte des LCAO-*Hamiltonoperators* an die nach der *APW*-Methode bestimmten Eielektronenenergien ergeben. Im Rahmen dieses LCAO-Interpolationsverfahrens sind jedoch die Radialfunktionen der *Löwdinorbitale* nicht bekannt.

### 2.3. Berechnung der einzelnen Beiträge zur Suszeptibilität

#### 2.3.1. Paulischer Spinparamagnetismus

Für den *Paulischen* Spinparamagnetismus ergibt sich unter Vernachlässigung von Korrelationseffekten folgende Formel:

$$\chi^p = 2 N_L \beta^2 g(\mathbf{E}_F) \quad (4)$$

$N_L$ : *Loschmidtsche* Zahl

$\beta$ : *Bohrsches* Magneton

Die elektronische Zustandsdichte am Fermi-niveau,  $g(\mathbf{E}_F)$ , läßt sich aus der Bandstruktur der jeweiligen Verbindung ermitteln.

Mit Hilfe der optimierten LCAO-Parametersätze werden für jede

der oben genannten Verbindungen LCAO-Energien an 1378  $\mathbf{k}$ -Punkten in 1/48 der Brillouinzone (diese Zahl entspricht 55 296  $\mathbf{k}$ -Punkten in der ersten Brillouinzone) berechnet und aus diesen mit Hilfe der Gilat—Raubenheimermethode<sup>24</sup> ein Zustandsdichtehistogramm bestimmt.

Die so berechneten Werte der Zustandsdichte an der Fermigrenze stimmen relativ gut<sup>25, 26</sup> mit experimentell gefundenen Werten überein, die aus Messungen des Elektronenbeitrages zur Molwärme gewonnen werden, sofern man auch die Elektron—Phonon-Kopplung berücksichtigt. Wegen der guten Übereinstimmung von berechneter und gemessener Zustandsdichte an der Fermigrenze kann man annehmen, daß auch die berechneten Werte für  $\chi^p$ , die ja nur von der Zustandsdichte an der Fermigrenze abhängen, den Spinparamagnetismus richtig wiedergeben.

### 2.3.2. Orbitaler Paramagnetismus $\chi^{\text{orb}}$

Um die orbitalen paramagnetischen Suszeptibilitätsbeiträge der Valenzelektronen eines Kristalls aus den Resultaten von Bandstrukturrechnungen ermitteln zu können, muß die Einelektronennäherung eingeführt und die Elektron—Phonon-Kopplung vernachlässigt werden. Außerdem gelten die Formeln nur für kleine magnetische Feldstärken.

Im Modell von Kubo und Obata<sup>11</sup> für den paramagnetischen orbitalen Suszeptibilitätsbeitrag wird zusätzlich angenommen, daß sich der Operator für die  $z$ -Komponente des Drehimpulses  $L_z$  additiv aus atomaren Operatoren  $L_{zj}$  an den einzelnen Atomlagen zusammensetzt. Die Operatoren  $L_{zj}$  wirken jedoch nur auf die Atomfunktionen, die am selben Zentrum lokalisiert sind. Es wird also die Einzentrennäherung für den Operator  $L_z$  eingeführt, die einerseits voraussetzt, daß die Kristallwellenfunktionen aus Atomfunktionen an den einzelnen Atomlagen aufgebaut sind und andererseits dazu führt, daß  $L_z$  die Periodizität des Gitters besitzt und daß daher die Matrixelemente von  $L_z$  zwischen Wellenfunktionen zu verschiedenen Werten von  $\mathbf{k}$  verschwinden.

Vernachlässigt man außerdem die Spin—Bahnkopplung, so ergibt sich für  $\chi^{\text{orb}}$  folgende Formel:

$$\chi^{\text{orb}} = N_L \beta^2 \sum_{\mathbf{k}} \sum_{m \neq m'} \frac{f(E_m^0(\mathbf{k}) - E_F) - f(E_{m'}^0(\mathbf{k}) - E_F)}{E_{m'}^0(\mathbf{k}) - E_m^0(\mathbf{k})} \cdot |\langle m \mathbf{k} | L_z | m' \mathbf{k} \rangle|^2 \quad (5)$$

$f[E_m^0(\mathbf{k}) - E_F]$ : Fermifaktor. Er gibt die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands  $E_m^0(\mathbf{k})$  an und ist bei 0 K eins für

Zustände unterhalb der *Fermienergie* und Null für Zustände oberhalb der *Fermienergie*.  
 $E_m^0(\mathbf{k})$ : Energieeigenwert zum Bandindex  $m$  und Wellenvektor  $\mathbf{k}$  bei der magnetischen Feldstärke Null. Die dazugehörige Wellenfunktion  $\Psi_m^0(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  wird in der *Dirac-Schreibweise* durch  $|m \mathbf{k}\rangle$  symbolisiert.  
 $\langle m \mathbf{k} | L_z | m' \mathbf{k} \rangle$ : Matrixelement der  $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators  $L_z$ .

Die Summen über  $m$  und  $m'$  sind über alle Valenzbänder zu erstrecken. In der vorliegenden Arbeit werden allerdings nur neun Valenzbänder berücksichtigt.

Um  $\chi^{\text{orb}}$  nach Formel (5) für die oben genannten Verbindungen zu bestimmen, werden mit Hilfe der optimierten LCAO-Parametersätze LCAO-Energien und -Eigenvektoren an 16 384  $\mathbf{k}$ -Punkten in der ersten *Brillouinzone* bestimmt und für  $E_m^0(\mathbf{k})$  und  $|m \mathbf{k}\rangle$  in (5) eingesetzt. Die LCAO-Wellenfunktionen entsprechen, wie in 2.2 erwähnt, Linearkombinationen von neun orthogonalisierten *Blochsummen*, die aus *Löwdinorbitalen* gebildet werden.

Infolge der Einzentrennäherung muß man annehmen, daß die atomaren Drehimpulsorbitalen  $L_{zj}$ , aus denen  $L_z$  aufgebaut ist, ausschließlich auf die *Löwdinorbitale* am selben Zentrum wirken.

Die *Löwdinorbitale* enthalten aber Beiträge von Atomorbitalen an anderen Atomlagen und sind daher ausgedehnter als Atomfunktionen. Je geringer die Überlappung von Atomfunktionen an verschiedenen Zentren ist, um so weniger unterscheiden sich Atom- und *Löwdinorbitale* und um so berechtigter wird auch die Einführung der Einzentrennäherung für den Operator  $L_z$ , die ja zur korrekten Form des Drehimpulsoperators für den Grenzfall isolierter Atome führt.

Zur Berechnung der Matrixelemente von  $L_z$  in (5) müssen daher nur die in  $|m \mathbf{k}\rangle$  auftretenden *Löwdinorbitale* nach dem Azimutalwinkel  $\phi$  differenziert werden, da für die atomaren Drehimpulsoperatoren

$$L_{zj} = -i\hbar \frac{d}{d\phi} \quad (6)$$

gilt.

Da die *Löwdin*funktionen als winkelabhängigen Anteil Kugelflächenfunktionen enthalten, ergibt sich infolge der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen für die Matrixelemente von  $L_z$  folgender Ausdruck, der nur von den Linearkombinationskoeffizienten in (2) abhängt.

$$\begin{aligned} \langle m \mathbf{k} | L_z | m' \mathbf{k} \rangle = & i\hbar \cdot \{ c_{d_{yz}}^m(\mathbf{k}) c_{d_{xz}}^{m'}(\mathbf{k}) - c_{d_{xz}}^m(\mathbf{k}) c_{d_{yz}}^{m'}(\mathbf{k}) + \\ & + x \cdot c_{p_x}^m(\mathbf{k}) c_{p_y}^{m'}(\mathbf{k}) - x \cdot c_{p_y}^m(\mathbf{k}) c_{p_x}^{m'}(\mathbf{k}) + \\ & + 2 \cdot c_{d_{xy}}^m(\mathbf{k}) c_{d_{x^2-y^2}}^{m'}(\mathbf{k}) - 2 \cdot c_{d_{x^2-y^2}}^m(\mathbf{k}) c_{d_{xy}}^{m'}(\mathbf{k}) \} \end{aligned} \quad (7)$$

Der Faktor  $x$  ist für stöchiometrische Verbindungen eins, für die nicht-stöchiometrischen  $VC_x$ -Phasen aber kleiner als eins und entspricht dort dem Bruchteil der besetzten Kohlenstoffgitterplätze im Kristall.

### 2.3.3. Orbitaler Diamagnetismus der Valenzelektronen

Bei der Ableitung eines Ausdrucks für die orbitalen diamagnetischen Suszeptibilitätsbeiträge der Valenzelektronen erscheint es sinnvoll, dieselben Annahmen und Näherungen wie bei der Berechnung der orbitalen paramagnetischen Suszeptibilität zu machen. Insbesondere wird zur Berechnung des Erwartungswertes von  $r^2$  ebenfalls die Einzentrennäherung eingeführt. Dann ergibt sich für  $\chi_{\text{Val}}^{\text{dia}}$  folgender Ausdruck:

$$\chi_{\text{Val}}^{\text{dia}} = -\frac{N_L e_0^2}{6 m c^2} \{ g_s^{\text{sum}} \langle R_0(r) | r^2 | R_0(r) \rangle + g_p^{\text{sum}} \langle R_1(r) | r^2 | R_1(r) \rangle + g_d^{\text{sum}} \langle R_2(r) | r^2 | R_2(r) \rangle \} \quad (8)$$

$m, e_0$ : Masse bzw. Ladung des Elektrons

$c$ : Lichtgeschwindigkeit

Unter  $g_s^{\text{sum}}$ ,  $g_p^{\text{sum}}$  und  $g_d^{\text{sum}}$  versteht man die über alle besetzten Zustände aufsummierten partiellen LCAO s-, p- und d-Zustandsdichten.

Die Funktionen  $R_l(r)$  entsprechen den von der Nebenquantenzahl  $l$  abhängigen Radialfunktionen der *Löwdin*orbitale, die aber nicht bekannt sind. Sie werden bei der Berechnung der Erwartungswerte von  $r^2$  in (8) näherungsweise durch modifizierte *Herman—Skillman*-Funktionen<sup>27</sup> ersetzt, die nach der *X $\alpha$* -Methode<sup>28</sup> für folgende Valenzelektronenkonfigurationen berechnet wurden:

C:  $2s^2 2p^2$ ; N:  $2s^2 2p^3$ ; O:  $2s^2 2p^4$ ; Ti:  $3d^4 4s^2$ ; V:  $3d^3 4s^2$ ; Nb:  $4d^4 5s^1$ .

Die Beiträge der Rumpfelektronen werden additiv aus den diamagnetischen Beiträgen sphärisch symmetrischer Ionenrümpfe zusammengesetzt, wie sie bei *Van Vleck*<sup>29</sup> tabelliert zu finden sind.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Stöchiometrische Verbindungen

In Tab. 1 sind die Werte für den *Paulischen* Spinparamagnetismus  $\chi^p$ , den orbitalen Paramagnetismus  $\chi^{\text{orb}}$ , den orbitalen Diamagnetismus der Valenzelektronen  $\chi_{\text{Val}}^{\text{dia}}$  und den diamagnetischen Beitrag der Rumpfelektronen  $\chi_{\text{core}}^{\text{dia}}$  zusammengestellt. Weiters wird die aus diesen Beiträgen resultierende Gesamtsuszeptibilität angegeben und einigen gemessenen Suszeptibilitäten gegenübergestellt. Bei den Meßwerten ist die Zusammensetzung der Probe angegeben, sofern sie be-

kannt ist. Die mit + versehenen Meßwerte sind auf stöchiometrische Zusammensetzung extrapolierte Werte.

Alle Suszeptibilitäten sind in Vielfachen von  $10^{-6}$  e. m. E./Mol angegeben.

Die berechneten Suszeptibilitäten beziehen sich alle auf stöchiometrische Idealkristalle, die gemessenen auf Realkristalle mit teil-

Tabelle 1. Beiträge zur magnetischen Suszeptibilität, berechnete Gesamtsuszeptibilität und gemessene Suszeptibilitäten von Übergangsmetallmonocarbiden, -mononitriden und -monoxiden in  $10^{-6}$  e. m. E./Mol. Die Valenzelektronenkonzentration (*VEK*) der jeweiligen Verbindung wird ebenfalls angeführt

Verbindung	$\chi^p$	$\chi^{orb}$	$-\chi_{Val}^{dia}$	$-\chi_{core}^{dia}$	$\chi_{ber.}$	$\chi_{gem.}$
TiC ( <i>VEK</i> = 8)	9,1	32,1	25,6	9,1	6,5	$5,7^2$ , $-7,5^+$ , $^3$
TiN ( <i>VEK</i> = 9)	26,5	57,2	20,2	9,1	54,4	$37^+$ , $^2$
TiO ( <i>VEK</i> = 10)	40,2	96,1	18,5	9,1	108,7	$80^\circ$ , $^1$ , $108,8^{30}$ , $147^{31}$
VC ( <i>VEK</i> = 9)	38,2	66,7	24,1	7,8	73,0	$35^*$ , $^2$
VN ( <i>VEK</i> = 10)	58,3	116,2	21,2	7,8	145,5	$130^2$ , $143^{32}$ , $150^{33}$
VO ( <i>VEK</i> = 11)	87,4	170,4	19,6	7,8	230,4	$230^\circ$ , $^1$ , $250^{34}$ , $206^{35}$
NbN ( <i>VEK</i> = 9)	21,7	51,7	32,9	17,1	23,4	$15^2$ , $15,3^2$ , $20^+$ , $^3$
NbN ( <i>VEK</i> = 10)	28,4	74,3	30,8— 30,9	17,1	54,7— 54,8	31 (NbN 0,91) $^2$ , $30^6$

\* Für die Phase VC<sub>0,85</sub>.

+ Auf stöchiometrische Zusammensetzung extrapolierte Werte.

° Für die stöchiometrische Phase gemessene Suszeptibilitäten.

weise hoher Fehlstellenkonzentration. Da die gemessenen Suszeptibilitäten stark von der Fehlstellenkonzentration der Probe abhängen, ist ein quantitativer Vergleich der gemessenen mit den berechneten Suszeptibilitäten nur bedingt möglich.

Die berechneten Werte für die Gesamtsuszeptibilität geben jedenfalls qualitativ die Zunahme der Suszeptibilität mit zunehmender Ordnungszahl des Nichtmetallatoms bei gleichem Metallatom gut wieder.

Für alle Verbindungen liefert  $\chi^{orb}$  den zahlenmäßig größten Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität. Dieses Ergebnis stimmt mit



den Resultaten der experimentellen Messungen an den Übergangsmetallen V<sup>7</sup> und Nb<sup>9</sup> überein.

Sowohl  $\chi^p$  als auch  $\chi^{orb}$  nehmen bei gleichbleibendem Metallatom mit steigender Valenzelektronenkonzentration ( $VEK$ ) der Verbindung zu. Die Ursache hierfür liegt darin, daß sich bei den betrachteten Verbindungen das *Fermi*-niveau mit steigender  $VEK$  in Energiebereiche höherer Zustandsdichte verschiebt.  $\chi^p$  ist der Zustandsdichte an der *Fermi*grenze direkt proportional. Durch das Anwachsen des Produkts besetzter und unbesetzter Zustände in der Nähe der *Fermi*energie nimmt aber auch  $\chi^{orb}$  zu.

Die diamagnetische orbitale Suszeptibilität der Valenzelektronen ist bei den Nb-Verbindungen wegen der größeren räumlichen Ausdehnung der 4 d- gegenüber den 3 d-Orbitalen größer als bei den Ti- und V-Verbindungen.

Die quantitative Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Gesamtsuszeptibilitäten ist vor allem für TiC und VC recht schlecht, wird aber mit steigender  $VEK$  und zunehmender Elektro-negativität des Nichtmetallatoms immer besser. Die große Abweichung der berechneten von der gemessenen Suszeptibilität bei NbN mit der  $VEK = 10$  kann darauf zurückgeführt werden, daß bei dieser Verbindung die *APW*-Bandstruktur durch die interpolierten *LCAO*-Energien nur sehr ungenau wiedergegeben wird.

Da man annehmen kann, daß die berechneten Werte für  $\chi^p$  den *Pauli*schen Spinparamagnetismus innerhalb gewisser Fehlgrenzen richtig wiedergeben (siehe Abschnitt 2.3.1.), dürften sich die teilweise doch nicht unerheblichen Abweichungen der berechneten von den gemessenen Suszeptibilitäten vor allem auf Fehler und Vernachlässigungen in den orbitalen Suszeptibilitätsbeiträgen zurückführen lassen.

Wie ein Vergleich<sup>36</sup> der Formel von *Kubo* und *Obata* mit den Ausdrücken von *Hebborn* und *Sondheimer* für die orbitalen Suszeptibilitätsbeiträge zeigt, sollte das Modell von *Kubo* und *Obata* vor allem dann anwendbar sein, wenn erstens die Energiebänder der Elektronen in der Nähe der *Fermi*energie flach sind und nur wenig vom Wellenvektor  $\mathbf{k}$  abhängen, und wenn zweitens die entsprechenden Wellenfunktionen genügend lokalisiert sind, so daß die Einzentrennäherung gerechtfertigt ist.

Je flacher aber die Energiebänder in einem bestimmten Energieintervall sind, um so größer ist dann in diesem Intervall die Zustandsdichte.

Den größten Beitrag zu  $\chi^{orb}$  liefern Zustände in der Nähe der *Fermi*energie. Die Verschiebung der *Fermi*grenze nach Gebieten höherer Zustandsdichte mit steigender  $VEK$  sollte es also mit sich bringen,

daß das Modell von *Kubo* und *Obata* — wie es tatsächlich beobachtet wird — eine um so bessere Näherung darstellt, je höher die *VEK* der Verbindung ist.

Andererseits nimmt die Lokalisierung der Wellenfunktionen am Nichtmetallatom mit zunehmender Elektronegativität des Nichtmetallatoms zu. Das zeigt sich in einer Verringerung der Energiebandbreite, abnehmender Überlappung der Energiebänder und auch in einer Abnahme der p—d-Hybridisierung, die ein Maß für die Wechselwirkung nächster Nachbarn ist. An Hand der partiellen LCAO-Zustandsdichten kann das Ausmaß der p—d-Hybridisierung bei den einzelnen Verbindungen abgeschätzt werden<sup>15, 25</sup>.

Je geringer die p—d-Hybridisierung ist, um so lokalisierter sind die Wellenfunktionen, um so eher läßt sich die Einzentrennäherung rechtfertigen.

Bei TiC (*VEK* 8) und VC (*VEK* 9) ist die p—d-Hybridisierung am größten, die Lokalisierung der Wellenfunktionen am geringsten. Außerdem liegt die *Fermi*energie für beide Verbindungen in einem Gebiet steiler Energiebänder. Man kann daher verstehen, daß bei diesen Verbindungen die größten Abweichungen der berechneten von den gemessenen Suszeptibilitäten auftreten.

Für TiN und NbC ist die p—d-Hybridisierung kleiner, was auf stärker lokalisierte Wellenfunktionen hinweist. Die bei diesen Verbindungen noch verbleibenden Abweichungen sollten vor allem auf die starke *k*-Abhängigkeit der Energiebänder in der Nähe der *Fermi*grenze zurückzuführen sein.

Bei TiO und VN sind die Energiebänder in der Nähe der *Fermi*energie weniger *k*-abhängig, außerdem ist vor allem für TiO die p—d-Hybridisierung sehr gering, so daß sich eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Suszeptibilitäten ergibt. Dieselben Argumente gelten auch für die temperaturunabhängige Suszeptibilität von VO. Die Suszeptibilität von VO gehorcht einem *Curie*—*Weiß*schen Gesetz; zusätzlich tritt aber noch ein temperaturunabhängiger Term  $\chi_0$  auf<sup>1</sup>.

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T + \theta} \quad C, \theta \dots \text{Konstanten.}$$

Der zweite Term wird in Lit.<sup>37</sup> auf antiferromagnetische Ordnung von lokalisierten magnetischen Momenten an weit voneinander entfernten Kationenleerstellen, die als Elektronenfallen wirken, zurückgeführt. Lokalisierte Lochzustände können mit einer Bandstrukturrechnung aber nicht erfaßt werden: die berechnete Gesamtsuszeptibilität wird daher in Tab. 1 auch nur mit  $\chi_0$  verglichen, dessen Zahlenwert als gemessene Gesamtsuszeptibilität angegeben wird.

3.2. Nichtstöchiometrische  $VC_x$ -Phasen

Abb. 1 zeigt die berechneten und gemessenen Suszeptibilitäten nichtstöchiometrischer  $VC_x$ -Phasen in Abhängigkeit von der Fehlstellenkonzentration. Die Variable  $x$  entspricht dem Bruchteil der besetzten Kohlenstoffgitterplätze im Kristall.

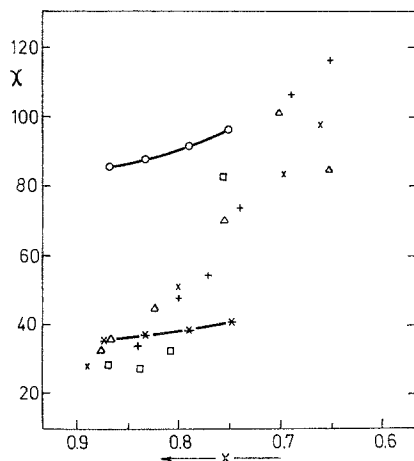


Abb. 1. Magnetische Suszeptibilität nichtstöchiometrischer  $VC_x$ -Phasen (in Einheiten von  $10^{-6}$  e. m. E./Mol) als Funktion der Anzahl der besetzten Kohlenstoffgitterplätze. o-o-o berechnete Werte; \*.\*.\*, berechnete Werte unter Vernachlässigung der orbitalen Beiträge der Valenzelektronen;  $\Delta$  gemessene Werte nach *Ishikawa* und *Toth*<sup>5</sup>;  $\square$  gemessene Werte nach *Bloom et al.*<sup>4</sup>; + gemessene Werte nach *Bittner* und *Goretzki*<sup>3</sup>;  $\times$  gemessene Werte nach *Costa*<sup>38</sup>

Die berechneten Suszeptibilitäten nehmen ebenso wie die gemessenen mit wachsender Fehlstellenkonzentration zu. Allerdings steigen die gemessenen Werte viel stärker an als die berechneten. Die berechneten Suszeptibilitäten erweisen sich außerdem — vor allem für Vanadiumcarbide mit geringen Fehlstellenkonzentrationen — als viel zu groß.

Analog wie bei TiC und VC lassen sich auch bei den nichtstöchiometrischen  $VC_x$ -Phasen die zu großen Suszeptibilitätswerte damit erklären, daß für diese Verbindungen die Näherungen, die zur Berechnung der orbitalen Beiträge eingeführt werden, nicht gerechtfertigt sind. Da sich aber weder die Bandstrukturen noch die partiellen Zustandsdichten der einzelnen Vanadiumcarbide in drastischer Weise mit der Fehlstellenkonzentration ändern<sup>22</sup>, sollten diese Näherungen

für alle  $VC_x$ -Phasen Fehler in der Suszeptibilität von der gleichen Größenordnung geben. Die zu geringe Zunahme der berechneten Suszeptibilitäten mit zunehmender Fehlstellenkonzentration läßt sich damit also nicht erklären.

Die geringe Zunahme der berechneten Suszeptibilitäten von  $VC_x$  mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt der  $VC_x$ -Phasen wird durch die Verschiebung der *Fermi*grenze mit wachsender Fehlstellenkonzentration nach höheren Energien hervorgerufen, die aus dem in Lit. <sup>22</sup> ausführlich geschilderten Besetzungsmechanismus für die Energieniveaus nichtstöchiometrischer Verbindungen resultiert. Mit steigender *Fermi*energie nehmen bei den  $VC_x$ -Phasen auch die Zustandsdichte an der *Fermi*grenze und das Produkt besetzter und unbesetzter Energiezustände zu. Dadurch ergibt sich eine geringe Zunahme des *Pauli*-schen Spinparamagnetismus und des orbitalen Paramagnetismus mit der Fehlstellenkonzentration, die diamagnetischen Beiträge verringern sich hingegen durch die Abnahme der Elektronenzahl im Kristall etwas. Im Gegensatz dazu würde ein starres Bandmodell, dem die in Lit. <sup>16</sup> berechnete Bandstruktur des stöchiometrischen VC zugrundeliegt, zu einer Abnahme der Suszeptibilität mit zunehmender Fehlstellenkonzentration führen.

*Bloom* et al.<sup>4</sup> schätzen die orbitalen Suszeptibilitätsbeiträge für die nichtstöchiometrischen  $VC_x$ -Phasen grob ab, indem sie von einer genäherten Bandstruktur für VC<sup>39, 40</sup> ausgehen und für die nichtstöchiometrischen Vanadiumcarbide ein starres Bandmodell anwenden. Sie erhalten Werte für  $\chi^{\text{orb}}$  in der richtigen Größenordnung; allerdings berücksichtigen sie ausschließlich die Beiträge von *k*-Punkten in der unmittelbaren Umgebung des Punktes *W* zur orbitalen Suszeptibilität; zusätzlich setzen sie alle Matrixelemente des Drehimpulsoperators willkürlich zwei. Außerdem stützt sich ihre Argumentation auf einen nur 0,1 eV breiten Peak in der Zustandsdichte, dessen physikalische Realität sich schwer nachweisen lassen dürfte. Deshalb sollte dieser Übereinstimmung nicht allzu große Bedeutung beigemessen werden. *Ishikawa* und *Toth*<sup>5</sup> ermitteln Werte für  $\chi^{\text{orb}}$  der nichtstöchiometrischen Vanadiumcarbide durch Subtraktion der Suszeptibilitätsbeiträge von den gemessenen Suszeptibilitäten. Aus der so gefundenen starken Zunahme der paramagnetischen orbitalen Suszeptibilität mit wachsender Fehlstellenkonzentration schließen sie, daß sich die Energiebandbreite der  $VC_x$ -Phasen in dieser Richtung stark verringern sollte.

Bei den Bandstrukturrechnungen an nichtstöchiometrischen Vanadiumcarbiden<sup>22</sup>, auf die sich die vorliegenden Suszeptibilitätsberechnungen stützen, ändern sich aber die Energiebandbreiten nur wenig mit dem Kohlenstoffgehalt der Verbindung. Der Grund dafür dürfte darin zu suchen sein, daß der Entzug von Kohlenstoff und die gleich-

zeitig sich ergebende Abnahme der Gitterkonstante von  $VC_x$ <sup>41</sup> die Breite der Energiebänder im entgegengesetzten Sinn beeinflussen.

Der Vergleich<sup>22</sup> der *APW-I*-Charakterdichten von  $VC_x$  mit Röntgenemissionsspektren zeigt zwar, daß die Lage der Bänder und das Symmetrieverhalten der Wellenfunktionen durch die *APW-VCA*-Rechnungen im wesentlichen richtig wiedergegeben werden, vermag aber nichts über die Variation der Energiebandbreite bei einer Änderung des Kohlenstoffgehalts auszusagen.

Aus den *APW-VCA*-Bandstrukturrechnungen läßt sich also die starke Zunahme der Suszeptibilitäten von  $VC_x$  mit wachsender Defektkonzentration nicht verstehen, da sich die Bandstrukturen der verschiedenen Carbide nur wenig voneinander unterscheiden. Allerdings wurde bei der Ableitung der Formeln (5) und (8) für die orbitalen Suszeptibilitätsbeiträge die Periodizität des Gitters vorausgesetzt, die bei nichtstöchiometrischen Verbindungen naturgemäß nicht vorhanden ist. Möglicherweise ergeben sich dadurch Fehler bei der Suszeptibilitätsberechnung, die um so größer sein sollten, je mehr Fehlstellen vorhanden sind.

Außerdem gibt es eine Reihe von Effekten, die die Suszeptibilität sehr wohl beeinflussen könnten, aber durch die vorliegenden Bandstrukturrechnungen nicht erfaßt werden: zum Beispiel lokalisierte Zustände an Fehlstellen oder Ordnungsstrukturen von Fehlstellen, wie sie zum Beispiel für  $VC_{0,875}$ <sup>42</sup> nachgewiesen wurden.

Knightshiftmessungen<sup>43</sup> deuten darauf hin, daß die orbitale Suszeptibilität für  $VC_x$ -Phasen mit hohem Kohlenstoffgehalt klein sein sollte. Tatsächlich ergibt sich bei den  $VC_x$ -Phasen mit geringer Defektkonzentration ebenso wie bei TiC im Gegensatz zu den anderen stöchiometrischen Verbindungen eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, wenn man alle orbitalen Suszeptibilitätsbeiträge der Valenzelektronen Null setzt. Im Prinzip wäre es denkbar, daß diese Beiträge bei den genannten Verbindungen unterdrückt werden und bei  $VC_x$  erst bei hohen Fehlstellenkonzentrationen zum Tragen kommen. Ein einleuchtender Mechanismus dafür konnte allerdings bis jetzt noch nicht gefunden werden.

#### 4. Zusammenfassung

Die auf Grund von quasiselbstkonsistenten *APW*-Bandstrukturrechnungen bestimmten magnetischen Suszeptibilitäten der kubischen Übergangsmetallmonocarbide, -mononitride und -monoxide geben qualitativ die experimentell gefundene Zunahme der magnetischen Suszeptibilität mit wachsender Elektronegativität des Nichtmetalls bei gleichem Übergangsmetall gut wieder. Der orbitale Paramagnetis-

mus liefert für alle Verbindungen den größten Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität. Die quantitative Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Suszeptibilitäten wird um so besser, je größer die Valenzelektronenkonzentration der Verbindung ist. Es wird gezeigt, daß die Ursache dafür in den Näherungen liegt, die bei der Berechnung der orbitalen Suszeptibilitätsbeiträge im Modell von *Kubo* und *Obata* eingeführt werden. Diese Näherungen erweisen sich als um so eher gerechtfertigt, je lokalisierter die Wellenfunktionen der Valenzelektronen sind und je größer die Zustandsdichte an der *Fermi*-grenze ist.

In Anbetracht der Einfachheit des Modells für die orbitalen Beiträge können die Resultate für die stöchiometrischen Verbindungen als befriedigend bezeichnet werden.

Ausgehend von *APW—VCA*-Bandstrukturrechnungen werden mit derselben Methode magnetische Suszeptibilitäten für nichtstöchiometrische  $VC_x$ -Phasen bestimmt. Die berechneten Werte nehmen in Übereinstimmung mit dem Experiment mit wachsender Fehlstellenkonzentration zu, der Anstieg ist aber viel geringer als bei den gemessenen Suszeptibilitäten, und die berechneten Zahlenwerte sind zu groß.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, Vorstand des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien, danken wir für die Förderung, die er dieser Arbeit zuteil werden ließ.

### Literatur

- <sup>1</sup> *M. D. Banus, T. B. Reed* und *A. J. Strauss*, Phys. Rev. **B 5**, 2775 (1972).
- <sup>2</sup> *L. E. Toth*, Transition Metal Carbides and Nitrides. Refractory Materials, Vol. 7. New York-London: Academic Press. 1971.
- <sup>3</sup> *H. Böttner* und *H. Goretzki*, Mh. Chem. **93**, 1000 (1962).
- <sup>4</sup> *D. W. Bloom, L. Finegold, A. Tveten* und *R. G. Lye*, Phil. Mag. **24**, 603 (1972).
- <sup>5</sup> *M. Ishikawa* und *L. E. Toth*, Mh. Chem. **103**, 492 (1972).
- <sup>6</sup> *H. Böttner, H. Goretzki, F. Benesovsky* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **94**, 518 (1963).
- <sup>7</sup> *R. Huguenin* und *D. Baldock*, Phys. Rev. Letters **16**, 795 (1966).
- <sup>8</sup> *A. M. Clogston, V. Jaccarino* und *Y. Yafet*, Phys. Rev. **134**, 650 (1964).
- <sup>9</sup> *E. W. Collings* und *R. O. Smith*, J. Less Common Met. **27**, 389 (1972).
- <sup>10</sup> *N. Mori*, J. Phys. Soc. Jap. **20**, 1383 (1965); **25**, 721 (1968); **26**, 927 (1969).
- <sup>11</sup> *R. Kubo* und *Y. Obata*, J. Phys. Soc. Jap. **11**, 547 (1956).
- <sup>12</sup> *J. E. Hebborn* und *E. H. Sondheimer*, J. Phys. Chem. Sol. **13**, 105 (1960).
- <sup>13</sup> *Y. Takahashi* und *M. Shimizu*, J. Phys. Soc. Jap. **31**, 1612 (1972).
- <sup>14</sup> *K. Schwarz* und *J. B. Conklin, Jr.*, Univ. Florida Quantum Theory Project PP 213 (1971).
- <sup>15</sup> *P. Rastl, R. Eibler-Mechtler, P. Weinberger, K. Schwarz* und *A. Neckel*, Inst. f. Techn. Elektrochemie, Techn. Hochschule Wien, Rep. No. 14 (1974).

- <sup>16</sup> A. Neckel, P. Rastl, P. Weinberger und R. Mechtler, Theoret. chim. Acta [Berlin] **24**, 170 (1972).
- <sup>17</sup> J. B. Conklin, K. Schwarz und R. W. Simpson, nicht publiziert.
- <sup>18</sup> K. Schwarz, Mh. Chem. **102**, 1400 (1971).
- <sup>19</sup> J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- <sup>20</sup> P. Weinberger, K. Schwarz und A. Neckel, J. Phys. and Chem. Sol. **32**, 2063 (1971).
- <sup>21</sup> J. M. Schoen, Phys. Rev. **184**, 858 (1969).
- <sup>22</sup> A. Neckel, P. Rastl, K. Schwarz und R. Eibler-Mechtler, Z. Naturforsch. **29 a**, 107 (1974).
- <sup>23</sup> J. C. Slater und G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- <sup>24</sup> G. Gilat und L. J. Raubenheimer, Phys. Rev. **144**, 390 (1966).
- <sup>25</sup> R. Eibler, Dissertation, Universität Wien (1974).
- <sup>26</sup> W. Weber, Phys. Rev. **B 8**, 5093 (1973).
- <sup>27</sup> F. Herman und S. Skillman, Atomic Structure Calculations. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall. 1963.
- <sup>28</sup> J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry (P. O. Löwdin, Hrsg.), Vol. **6**, S. 1. New York: Academic Press. 1972.
- <sup>29</sup> J. H. van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Suszeptibilities, S. 225. Oxford University Press. 1932.
- <sup>30</sup> S. P. Denker, J. Appl. Physics **37**, 142 (1966).
- <sup>31</sup> A. A. Samokhvalov und A. G. Rustanov, Soviet Physics, Sol. State **5**, 877 (1963).
- <sup>32</sup> D. A. King und F. Sebba, J. Catal. **4**, 430 (1965).
- <sup>33</sup> F. Ducastelle und P. Costa, Phys. Letters A **33**, 447 (1970).
- <sup>34</sup> P. Massard, J. C. Bernier und A. Michel, Ann. Chim. **1969**, 4 (3), 147.
- <sup>35</sup> N. T. Bogdanova und G. M. Cognov, Fiz. Tverd. Tela **4**, 236 (1962).
- <sup>36</sup> J. E. Hebborn und C. M. Plaiice, Phys. stat. sol. (b) **51**, 359 (1972).
- <sup>37</sup> J. B. Goodenough, Phys. Rev. **B 5**, 2764 (1972).
- <sup>38</sup> P. Costa, Dissertation, Orsay (1968).
- <sup>39</sup> R. G. Lye und E. M. Logothetis, Phys. Rev. **147**, 622 (1966).
- <sup>40</sup> R. G. Lye, G. E. Hollox und J. D. Venables, Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds (F. W. Vahldiek, S. A. Mersol, Hrsg.), Vol. **2**, S. 445. New York: Plenum Press. 1967.
- <sup>41</sup> R. K. Storms, The Refractory Carbides. New York: Academic Press. 1968.
- <sup>42</sup> C. Froidevaux und D. Rossier, J. Phys. Chem. Solids **28**, 1197 (1967).
- <sup>43</sup> R. Caudron, J. Castaing und P. Costa, Sol. State Comm. **8**, 621 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. A. Neckel  
Institut für Technische Elektrochemie  
Technische Hochschule Wien  
Getreidemarkt 9  
A-1060 Wien  
Österreich