Письма в ЖЭТФ, том 90, вып. 3, с. 210 – 215

Влияние углеродных вакансий на электросопротивление нестехиометрического карбида ванадия VC_y

А. И. Гусев[1)]

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 25 июня 2009 г.

Изучено влияние температуры, концентрации и распределения структурных вакансий углеродной подрешетки на электросопротивление ρ нестехиометрических карбидов ванадия VC_y $(0.66 \le y \le 0.875)$ в интервале температур 300–1200 K. Определены симметрия и структурные характеристики упорядоченных фаз V_6C_5 и V_8C_7, образующихся в результате низкотемпературного отжига на разных участках области гомогенности карбида VC_y. Зависимость остаточного электросопротивления от состава неупорядоченного карбида ванадия объяснена атомно-вакансионным взаимодействием и изменением концентрации носителей тока в области гомогенности VC_y.

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 61.72.Ji, 72.15.Eb

Карбид ванадия, VC_y, с базисной кубической структурой $B1$ входит в группу сильно нестехиометрических соединений [1, 2]. Неупорядоченный карбид ванадия VC_y $(VC_y\square_{1-y})$ обладает широкой областью гомогенности от $VC_{0.65}$ до $VC_{0.875}$, в пределах которой атомы углерода C и структурные вакансии $\square$ образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения. Высокая концентрация структурных вакансий создает предпосылки к упорядочению карбида VC_y. Кубический карбид ванадия VC_y стал первым среди нестехиометрических карбидов переходных металлов, в котором нашли [3] упорядоченную фазу; это была фаза типа M_8C_7. Немного позже [4] в кубическом карбиде титана TiC_y обнаружили сверхструктуру типа M_2C, а в карбиде ванадия VC_y – сверхструктуру типа M_6C_5 [5, 6].

Атомно-вакансионное упорядочение заметно влияет на электрокинетические свойства сильно нестехиометрических карбидов MC_y, однако ранние работы по изучению электросопротивления нестехиометрических карбидов были выполнены без учета структурного (неупорядоченного или упорядоченного) состояния этих карбидов.

В работе [7] при температуре 300 K измерено сопротивление 9 образцов карбида ванадия в области от $VC_{0.755}$ до $VC_{0.884}$. Образцы были получены карбидизацией ванадиевой проволоки диаметром 0.25 мм в атмосфере метана при температуре 1773 K в течение 8 ч. Судя по условиям синтеза, изученные карбиды VC_y были неупорядоченными.

Авторы [8] при температуре от 77 до 1200 K измерили удельное электросопротивление ρ кубических карбидов $VC_{0.72}$, $VC_{0.76}$, $VC_{0.84}$ и $VC_{0.88}$. Пористость образцов VC_y превышала 15%, сведений об их структурном состоянии нет, но из косвенных данных о методе синтеза можно полагать, что они были неупорядоченными. Несмотря на учет пористости, абсолютные значения ρ всех образцов, за исключением $VC_{0.88}$, явно завышены.

Эффекты, связанные с упорядочением карбида VC_y, исследовали в работах [9 – 12].

Снижение электросопротивления на $\sim 14\%$ вследствие перехода беспорядок – порядок $VC_{0.833} \rightarrow V_6C_5$ при температуре 1530 или 1548 ± 8 K и увеличение ρ при разупорядочении карбида ванадия с гистерезисом зависимости $\rho(T)$ вблизи температуры перехода обнаружили авторы [9, 10]. В работе [10] установлено скачкообразное изменение удельного электросопротивления на $\sim 4\%$ вблизи температуры перехода $VC_{0.875} \leftrightarrow V_8C_7$, равной $\sim 1397 \pm 15$ K, аналогичное таковому при переходе $VC_{0.833} \leftrightarrow V_6C_5$. В работе [9] отмечено, что изученный карбид ванадия имел структуру типа V_6C_5, но экспериментальные подтверждения не приведены, в работе [10] кристаллическая структура карбидов $VC_{0.833}$ и $VC_{0.875}$ вообще не исследовалась и структурных экспериментальных доказательств того, что одни образцы были упорядоченными и содержали фазу V_6C_5 или V_8C_7, а другие были неупорядоченными, нет.

В работе [11] измерения удельного сопротивления выполнены на монокристаллических образцах карбида ванадия VC_y $(0.79 < y < 0.88)$ при температуре 4.2 и 298 K, образцы были получены зонной плавкой. В работах [12, 13] при температуре 300 K была измерена электропроводность неупорядоченных и упорядоченных образцов карбида ванадия $VC_{0.66}$, $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$

[1)]e-mail: gusev@ihim.uran.ru

и $VC_{0.87}$ и было установлено, что упорядочение приводит к росту электропроводности (или к снижению электросопротивления). Структура упорядоченных фаз в работах [11 – 13] была определена методом рентгеновской дифракции.

Экспериментальные исследования [3, 5, 6, 11, 13] и расчеты, выполненные методом функционала параметров порядка [1], показывают, что при упорядочении карбида VC_y могут возникать сверхструктуры V_6C_5 и V_8C_7 с температурами перехода 1400–1500 K.

С учетом отмеченного в данной работе в области гомогенности карбида ванадия VC_y в комплексе изучены кристаллическая структура карбидов VC_y в закаленном неупорядоченном и отожженном упорядоченном состояниях и электросопротивление, которое очень чувствительно к структурным фазовым превращениям.

Образцы нестехиометрических карбидов VC_y с разным относительным содержанием углерода ($y =$ $= 0.66$, 0.79, 0.83 и 0.875) получены горячим прессованием смеси порошков карбида ванадия $VC_{0.875}$ производства фирмы Treibacher Powdermet (Австрия) и металлического ванадия. Исходные порошковые смеси после перемешивания в планетарной шаровой мельнице были спрессованы при температуре 2173–2273 K и давлении 35 МПа в атмосфере особо чистого Ar в течение 30 мин; между порошковой смесью и графитовой пресс-формой устанавливали прокладки из графитовой фольги, предотвращающие растрескивание образца. Охлаждение образцов до $\sim 600-700$ K происходило за 15 мин со средней скоростью охлаждения $\sim 100\,\mathrm{K}\cdot\text{мин}^{-1}$. Пористость полученных образцов VC_y составляла 1–2%.

Структурную аттестацию образцов карбида ванадия и определение параметров элементарных ячеек неупорядоченной и упорядоченных фаз проводили методом рентгеновской дифракции в $\mathrm{CuK}\alpha_{1,2}$ излучении в интервале углов 2θ от 14° до 120° с шагом $\Delta 2\theta = 0.02°$. Съемку рентгенограмм осуществляли методом Брегга-Брентано на автодифрактометре Siemens D-500. При съемке рентгенограмм закаленных неупорядоченных образцов VC_y время сканирования составляло 2 с в точке, а измерения отожженных карбидов ванадия проводили с увеличенным временем сканирования 10 с в точке. Окончательное уточнение структуры фаз выполняли с помощью программного пакета X'Pert Plus [14].

Предварительная структурная аттестация показала, что синтезированные образцы $VC_{0.66}$, $VC_{0.79}$ и $VC_{0.83}$ были гомогенны и содержали только кубическую неупорядоченную фазу VC_y со структурой $B1$; период a_{B1} элементарной ячейки этих образцов составляет 0.41305, 0.41548 и 0.41596 нм. На рентгенограмме спеченного горячепрессованного образца карбида $VC_{0.875}$ присутствовали очень слабые сверхструктурные отражения, указывающие на то, что скорость охлаждения синтезированного образца $VC_{0.875}$ оказалась недостаточно велика, чтобы сохранить высокотемпературное неупорядоченное состояние. Поэтому неупорядоченный карбид $VC_{0.875}$ был получен путем дополнительной закалки: синтезированный образец в вакуумированной до 10^{-3} Па кварцевой ампуле отжигали при 1500 K в течение 15 мин и затем ампулу сбрасывали в воду; скорость закалки составляла $100\,\mathrm{K}\cdot\mathrm{c}^{-1}$.

Для получения карбидов ванадия в упорядоченном состоянии синтезированные компактные образцы отжигали в вакуумированных до 10^{-3} Па запаянных ампулах из оптического кварца; перед отжигом ампулы промывали аргоном. Образцы отжигали в течение 20 ч при 1173 K, затем в течение 20 ч при 1073 K и в течение 60 ч при 973 K. Наличие или отсутствие упорядоченных фаз контролировали рентгенофазовым анализом.

Удельное электросопротивление ρ измеряли 4-зондовым методом на образцах VC_y размером $1.5 \times$ $\times 1.5 \times 10$ мм, полученных горячим прессованием и закаленных или отожженных по указанным температурным режимам. Измерения вели в вакууме не хуже 10^{-3} Па (10^{-5} мм рт.ст.) в интервале температур 300–1200 K с шагом ~ 1 K, пропускаемый через образцы ток составлял 20 и 100 мА. Для обеспечения надежного электрического контакта на поверхности образцов наносили In-Ga пасту. Стабильность температуры при измерении поддерживали с точностью 0.2 K, средняя скорость нагрева составляла $1\,\mathrm{K}\cdot\text{мин}^{-1}$. Пористость образцов была менее 2%, поэтому при определении ρ поправка на пористость не вводилась. Относительная ошибка измерения удельного электросопротивления не превышала 0.5%.

Рентгенограммы закаленных и отожженных образцов карбидов ванадия $VC_{0.66}$, $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ показаны на рис.1. Рентгенограммы отожженного карбида $VC_{0.66}$ (см. рис.1) и того же карбида после закалки практически одинаковы, на них присутствуют только структурные отражения базисной кубической фазы со структурой $B1$. На рентгенограммах карбидов $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ после их отжига наряду со структурными отражениями появились слабые сверхструктурные отражения.

Обсудим сначала дифракционные данные, позволившие определить структуры упорядоченных фаз нестехиометрического карбида ванадия VC_y. Проведенный анализ показал, что на рентгенограмме ото-

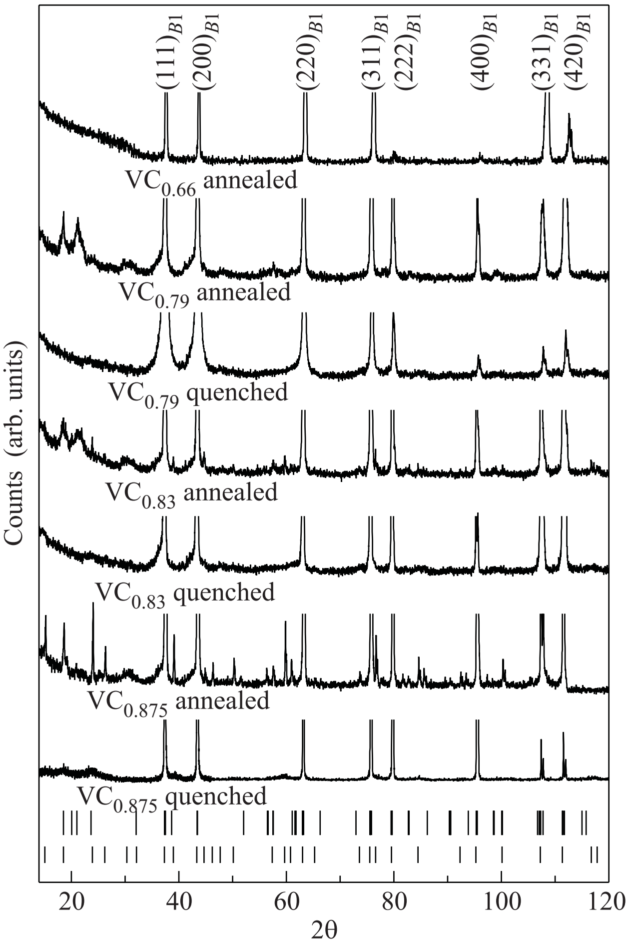

Рис.1. Рентгенограммы закаленных и отожженных образцов $VC_{0.66}$, $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ нестехиометрического карбида ванадия. Для карбида $VC_{0.66}$ показана только рентгенограмма отожженного образца, рентгенограмма закаленного образца имеет такой же вид. В верхней части рисунка указаны индексы структурных отражений базисной неупорядоченной фазы со структурой $B1$. Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) фазы V_6C_5 и кубической (пр. гр. $P4_332$) упорядоченной фазы V_8C_7. Отожженный карбид $VC_{0.83}$ содержит ~ 70 вес.% моноклинной (пр. гр. $C2/m$) фазы V_6C_5 и ~ 30 вес.% кубической (пр. гр. $P4_332$) фазы V_8C_7. Излучение $CuK\alpha_{1,2}$

жженного карбида $VC_{0.79}$ имеются сверхструктурные отражения только моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядоченной фазы типа V_6C_5 (рис.1). В неметаллической подрешетке идеальной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) структуры V_6C_5 узлы, находящиеся в кристаллографических позициях $2(a)$, вакантны, а узлы, находящиеся в позициях $2(d)$, $4(g)$ и $4(h)$, заняты атомами углерода C [15]. Максимальная величина параметра дальнего порядка η зависит от состава соединения MX_y и типа образующейся сверхструктуры $M_{2t}X_{2t-1}$ [1]:

$$\eta^{\max}(y,t) = \begin{cases} 2t(1-y), & \text{если} \quad y \geq (2t-1)/2t, \\ 2ty/(2t-1), & \text{если} \quad y < (2t-1)/2t. \end{cases} \tag{1}$$

В соответствии с (1) при образовании в карбиде $VC_{0.79}$ сверхструктуры V_6C_5 ($t = 3$) максимальная величина параметра дальнего порядка $\eta_{\max} = 2ty/(2t-1) = 0.95$. Количественная минимизация рентгенограммы отожженного карбида $VC_{0.79}$ показала, что степень заполнения позиций $2(a)$ отлична от нуля и составляет 0.04, а степени заполнения позиций $2(d)$, $4(g)$ и $4(h)$ атомами C равны 0.94. Такие степени заполнения соответствуют параметру дальнего порядка $\eta = 0.90$, что очень близко к $\eta_{\max} = 0.95$. Таким образом, условия отжига позволили получить карбид $VC_{0.79}$ в состоянии с почти максимальной возможной степенью дальнего порядка. Параметры элементарной ячейки упорядоченной фазы типа V_6C_5, образовавшейся в карбиде $VC_{0.79}$, равны $a = 0.50940(2)$, $b = 0.88140(3)$, $c = 0.50991(2)$ нм и $\beta = 109.342°$, период a_{B1} базисной кубической решетки равен 0.41607 нм. Некоторое различие периодов a и c указывает на искажение кристаллической решетки сверхструктуры типа V_6C_5.

Минимизация рентгенограммы образца $VC_{0.83}$ (см. рис.1), отожженного в течение 100 ч при температуре от 1170 до 970 K, показала, что он содержит ~ 70 вес.% моноклинной (пр. гр. $C2/m$) фазы V_6C_5 и ~ 30 вес.% кубической (пр. гр. $P4_332$) фазы V_8C_7 с периодом решетки $a = 0.83402$ нм. Содержание двух упорядоченных фаз в отожженном карбиде ванадия $VC_{0.83}$ ранее отметили авторы [13]. Параметры элементарной ячейки моноклинной сверхструктуры V_6C_5 в отожженном карбиде $VC_{0.83}$ равны $a = 0.51093(2)$, $b = 0.88454(3)$, $c = 0.50897(2)$ нм и $\beta = 109.436°$. Период a_{B1} базисной кубической решетки отожженного карбида $VC_{0.83}$ равен 0.41657 нм. Количественная минимизация рентгенограммы отожженного карбида $VC_{0.83}$ показала, что в упорядоченной фазе типа V_6C_5 степень заполнения атомами углерода C вакантных позиций $2(a)$ равна 0, а степени заполнения позиций $2(d)$, $4(g)$ и $4(h)$ равны 1, что соответствует параметру дальнего порядка $\eta = 1.0$.

Анализ положения и интенсивности сверхструктурных отражений, наблюдаемых на рентгенограмме отожженного карбида $VC_{0.875}$ (см. рис.1), показал, что этот карбид содержит только упорядоченную кубическую (пр. гр. $P4_332$) фазу V_8C_7 с периодом элементарной ячейки $a = 0.83362(7)$ нм и со степенью дальнего порядка, равной 1.0. Период a_{B1} базисной кубической решетки отожженного карбида $VC_{0.875}$ равен 0.41681 нм. При минимизации рентгенограммы отожженного карбида $VC_{0.875}$ установлено наличие больших смещений атомов V в кубической упорядоченной фазе V_8C_7, приводящее к появлению дополнительных слабых дифракционных отражений $(220)_{V_8C_7}$, $(221)_{V_8C_7}$ и $(410)_{V_8C_7}$ при $2\theta = 30.30°, 32.12°$ и $44.70°$, отсутствующих на теоретической рентгенограмме идеальной сверхструктуры V_8C_7. Ранее большие атомные смещения в сверхструктуре V_8C_7 установили авторы [16].

Тщательный анализ рентгенограммы закаленного образца $VC_{0.875}$ (см. рис.1) обнаружил в области углов $2\theta \sim 18.5$ и $\sim 23.9°$ следы слабых размытых сверхструктурных отражений $(111)_{V_8C_7}$ и $(210)_{V_8C_7}$ фазы V_8C_7. На рентгенограммах закаленных карбидов $VC_{0.79}$ и $VC_{0.83}$ при $2\theta \approx 23.6°$ имеется слабое размытое сверхструктурное отражение $(11-1)_{V6C_5}$.

Таким образом, продолжительный отжиг карбидов $VC_{0.79}$ и $VC_{0.875}$ привел к образованию в них упорядоченных фаз V_6C_5 и V_8C_7, соответственно. В отожженном карбиде $VC_{0.83}$ наряду с упорядоченной фазой V_6C_5 содержится упорядоченная фаза V_8C_7. Наличие двух упорядоченных фаз в отожженном карбиде $VC_{0.83}$ согласуется с фазовой диаграммой системы V–C [17] и с экспериментальными данными [13, 18]. Степень дальнего порядка в упорядоченных фазах отожженных карбидов $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ близка к максимальной. Карбид $VC_{0.66}$ независимо от термообработки содержит только неупорядоченную кубическую фазу со структурой $B1$. Наличие следов размытых сверхструктурных отражений на рентгенограммах закаленных карбидов $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ указывает на то, что в них, несмотря на закалку, имеется малая степень дальнего порядка. Периоды базисной кубической фазы со структурой $B1$ в отожженных упорядоченных карбидах $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ оказались больше, чем в тех же закаленных карбидах: 0.41607 и 0.41548 нм, 0.41657 и 0.41596 нм, 0.41681 и 0.41638 нм, соответственно. Это служит косвенным свидетельством того, что превращения $VC_y \rightarrow V_6C_5$ и $VC_y \rightarrow V_8C_7$ являются переходами первого рода. Ранее вывод о первом роде этих фазовых переходов был сделан в работе [15] на основе симметрийного теоретико-группового анализа превращений беспорядок – порядок $VC_y \rightarrow V_6C_5$ и $VC_y \rightarrow V_8C_7$ и в работах [10, 13, 19, 20] на основе экспериментальных данных.

Измеренные температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ закаленных и отожженных карбидов $VC_{0.66}$, $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ показаны на рис.2. Во всей области температур электросопротивление закаленных неупорядоченных

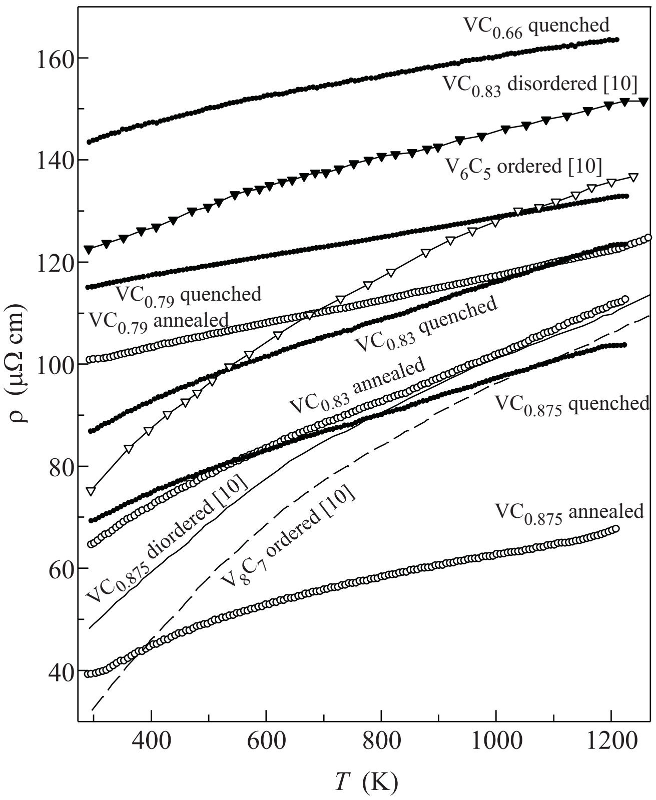

Рис.2. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ карбидов ванадия $VC_{0.66}$, $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ в закаленном (•) и отожженном (○) состояниях. Удельное электросопротивление закаленного и отожженного образцов карбида $VC_{0.66}$ совпадает в пределах ошибки измерений. Для всех кривых показаны только каждая шестая экспериментальная точка измеренных зависимостей $\rho(T)$. Для сравнения в том же температурном интервале показаны измеренные в [10] зависимости $\rho(T)$ упорядодоченных карбидов V_6C_5, V_8C_7 и неупорядоченных карбидов $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$

карбидов $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ больше электросопротивления отожженных карбидов того же состава. Измеренные зависимости $\rho(T)$ лежат заметно ниже, чем аналогичные зависимости, полученные на неупорядоченных карбидах VC_y авторами [8], или чем зависимости $\rho(T)$ упорядоченного и неупорядоченного карбида $VC_{0.83}$, приведенные в работе [10]. Температурные коэффициенты электросопротивления закаленных неупорядоченных и отожженных упорядоченных карбидов $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$, исследованные в данной работе, составляют от 0.026 до 0.047 мкОм·см·K^{-1} и примерно в 1.3 раза меньше, чем измеренные в работе [10]. Абсолютные значения электросопротивления закаленных и отожженных карбидов $VC_{0.66}$, $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ при 300 K близки к таковым, найденным в работах [12, 13].

На рис.3 показано измеренное электросопротивление карбидов $VC_{0.66}$, $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ в

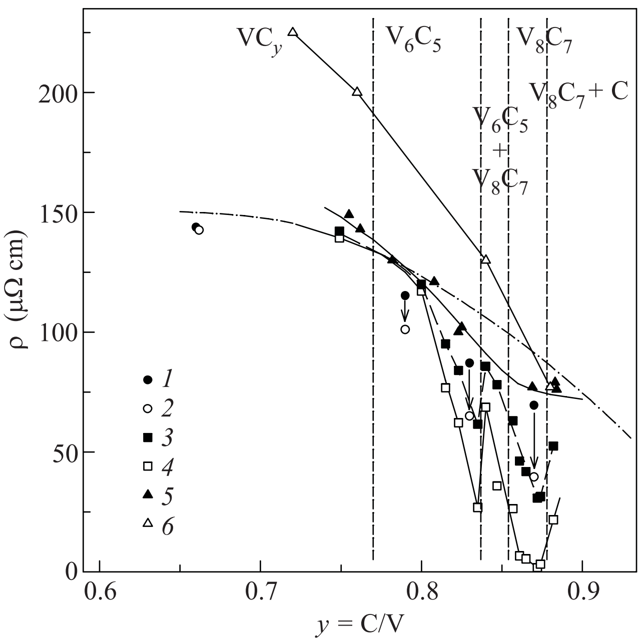

Рис.3. Влияние упорядочения на удельное электросопротивление ρ карбида ванадия VC_y: электросопротивление закаленных (*1*) и отожженных (*2*) образцов карбида VC_y при 300 K по данным настоящей работы (стрелками показано изменение электросопротивления карбида VC_y после упорядочивающего отжига); электросопротивление монокристаллов карбида VC_y при температурах 298 K (*3*) и 4.2 K (*4*) по данным [11]; (*5*) и (*6*) – электросопротивление неупорядоченных карбидов VC_y при температуре 300 K по данным [7] и [8], соответственно. Штрих-пунктиром показана зависимость электросопротивления от состава неупорядоченного карбида ванадия VC_y при ~ 300 K, оцененная авторами [11]. В области гомогенности кубического карбида VC_y выделены области существования упорядоченных фаз V_6C_5 и V_8C_7

закаленном неупорядоченном и отожженном упорядоченном состояниях при температуре 300 K. Хорошо видно, что в результате отжига и вызванного им упорядочения электросопротивление карбидов $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ уменьшается, при этом наибольшее изменение электросопротивления ρ наблюдается для карбида $VC_{0.875}$, в котором образуется кубическая ($P4_332$) упорядоченная фаза V_8C_7.

С ростом относительного содержания углерода электросопротивление $\rho(y)$ карбидов VC_y при $T = 300$ K в закаленном неупорядоченном и в отожженном упорядоченном состояниях снижается. Наблюдаемое изменение электросопротивления обусловлено уменьшением рассеяния носителей тока на структурных вакансиях, концентрация которых снижается по мере приближении состава карбида VC_y к верхней границе области гомогенности.

Эти результаты можно сопоставить с литературными данными [11], полученными при измерении сопротивления ρ монокристаллических образцов карбида ванадия VC_y ($0.75 \le y \le 0.88$) при температуре 4.2 и 300 K. На зависимости электросопротивления $\rho(T = 4.2\,\mathrm{K})$ от состава карбида VC_y (см. рис.3) отчетливо видны минимумы ρ, соответствующие стехиометрическим составам упорядоченных фаз V_6C_5 ($VC_{0.83}$) и V_8C_7 ($VC_{0.875}$). На рис.3 штрих-пунктиром показана зависимость электросопротивления от состава неупорядоченного карбида VC_y при ~ 300 K, теоретически оцененная авторами [11]. Меньшая, по сравнению с данными [11], величина измеренного сопротивления неупорядоченных карбидов ванадия обусловлена наличием в них некоторого дальнего порядка. Действительно, получить полностью неупорядоченные карбиды ванадия с помощью закалки от высокой температуры довольно трудно. В особенности это относится к фазе V_8C_7: даже при закалке карбида $VC_{0.875}$ от температуры 1500 K с большой скоростью охлаждения на дифракционной картине закаленного карбида сохраняются слабые сверхструктурные отражения (см. рис.2).

Проводимость в карбиде ванадия имеет преимущественно электронный характер и изменение электросопротивления с составом VC_y указывает на зависимость концентрации носителей от содержания структурных вакансий и рассеяния электронов на них. Для описания остаточного электросопротивления $\rho_{\mathrm{res}}(y)$ неупорядоченного карбида VC_y можно применить модифицированное правило Нордгейма, учитывающее атомно-вакансионное и электрон-вакансионное взаимодействие, в виде $\rho_{\mathrm{res}}(y) = Ay(1-y)/n(y)$, где A – нормирующий множитель, n – концентрация носителей тока (электронов проводимости). В первом приближении концентрация носителей тока n пропорциональна $[N(E_{\mathrm{F}})]^3$, где $N(E_{\mathrm{F}})$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми. Отсюда следует, что зависимость остаточного электросопротивления от состава неупорядоченного карбида VC_y имеет вид

$$\rho_{\mathrm{res}}(y) \sim Ay(1-y)/[N(E_{\mathrm{F}})(y)]^3. \qquad (2)$$

Расчет [21] электронной структуры нестехиометрического неупорядоченного карбида ванадия методом Корринги–Кона–Ростокера в приближении когерентного потенциала (KKR-CPA) показал, что при изменении состава карбида от $VC_{0.875}$ до $VC_{0.65}$ плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ в расчете на элементарную ячейку меняется от ~ 17.5 до $\sim 20.7\,Ry^{-1}$, проходя через выраженный минимум $\sim 14.2\,Ry^{-1}$ для карбида $VC_{0.78}$.

Аппроксимация результатов данной работы по остаточному сопротивлению неупорядоченных карбидов VC_y функцией (2) с учетом данных [21] по плотности состояний $N(E_F)$ неупорядоченных карбидов VC_y позволила рассчитать концентрационную зависимость $\rho_{res}(y)$ (рис.4, кривая *1*). Для сравнения на рис.4 показаны сопротивление неупорядоченных карбидов VC_y при 4.2 K, измеренное в работе [11], и остаточное электросопротивление неупорядоченных карбидов $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ по данным [10]. Величина нормирующего множителя A в формуле (2) равна $2.55 \cdot 10^6$ мкОм·см·Ry^{-3} (или 16 мкОм·см·эВ$^{-3}$ форм.ед.$^{-3}$). Как видно, рассчитанная зависимость $\rho_{res}(y)$ удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

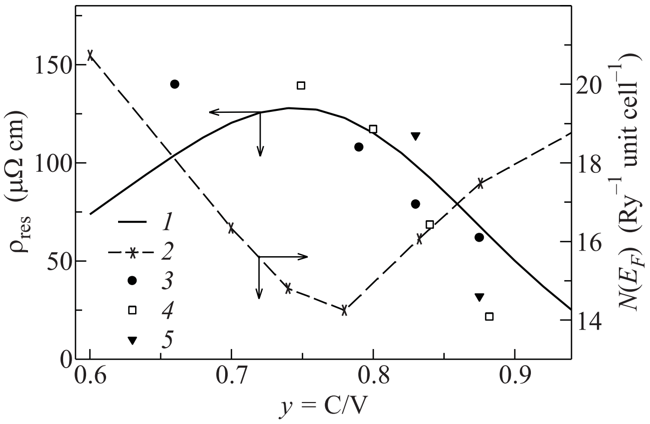

Рис.4. Остаточное электросопротивление $\rho_{res}(y)$ (*1*) и плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (*2*) [21] как функции состава неупорядоченного карбида ванадия VC_y. Кривая *1* получена аппроксимацией экспериментальных результатов (*3*) данной работы функцией (*2*). Для сравнения показаны электросопротивление (4) неупорядоченных карбидов VC_y, измеренное при температуре 4.2 K в работе [11], и остаточное сопротивление (5) неупорядоченных карбидов $VC_{0.83}$ и $VC_{0.875}$ по данным [10]

Изучение структуры и электросопротивления нестехиометрического карбида ванадия VC_y ($0.65 < y \leq 0.875$) показало, что упорядочение VC_y с образованием моноклинной (пр. гр. $C2/m$) и кубической (пр. гр. $P4_332$) сверхструктур V_6C_5 и V_8C_7 сопровождается понижением сопротивления. Зависимость сопротивления от состава неупорядоченного карбида VC_y обусловлена рассеянием электронов на структурных вакансиях углеродной подрешетки и зависимостью концентрации носителей тока от содержания вакансий в карбиде.

Автор благодарит В.Н. Липатникова за предоставление образцов карбида ванадия.

1. A.I. Gusev, A.A. Rempel, and A.A. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Non-stoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin – Heidelberg – New York – London, Springer, 2001.
2. В.Н. Липатников, А.И. Гусев, *Упорядочение в карбидах титана и ванадия*, Екатеринбург, УрО РАН, 2000.
3. C.H. de Novion, N. Lorenzelli, and P. Costa, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris B **263**, 775 (1966).
4. H. Goretzki, Phys. Stat. Sol. **20**, K141 (1967).
5. J.D. Venables, D. Kahn, and R.G. Lye, Philosoph. Mag. **18**, 177 (1968).
6. J. Billingham, P.S. Bell, and M.H. Lewis, Philosoph. Mag. **25**, 661 (1972).
7. L. Ramqvist, Jernkontorets Ann. **152**, 467 (1968).
8. А.С. Борухович, Н.М. Волкова, Изв. АН СССР. Неорган. материалы **7**, 1529 (1971).
9. L.W. Shacklette and W.S. Williams, J. Appl. Phys. **42**, 4698 (1971).
10. L.W. Shacklette and W.S. Williams, Phys. Rev.B **7**, 5041 (1973).
11. S. Otani, T. Tanaka, and Y. Ishizawa, J. Mater. Sci. **21**, 1011 (1986).
12. V.N. Lipatnikov and P. Ettmayer, In: *Proc. of the 14th International Plansee Seminar* / Eds. G. Kneringer, P. Rodhammer, and P. Wilhartitz, Reutte: Plansee AG, Vol.**2**, 485 (1997).
13. V.N. Lipatnikov, W. Lengauer, P. Ettmayer et al., J. Alloys Comp. **261**, 192 (1997).
14. X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B.V. Koninklijke Philips Electronics N.V.
15. A.I. Gusev and A.A. Rempel, Phys. Stat. Sol.(a) **135**, 15 (1993).
16. D. Rafaja, W. Lengauer, P. Ettmayer, and V.N. Lipatnikov, J. Alloys Comp. **269**, 60 (1998).
17. А.И. Гусев, ЖФХ **74**, 600 (2000).
18. А.И. Гусев, ЖЭТФ **136**, 271 (2009).
19. G.H. Emmons and W.S. Williams, J. Mater. Science **18**, 2589 (1983).
20. V.N. Lipatnikov, A.I. Gusev, P. Ettmayer, and W. Lengauer, J. Phys.: Cond. Matter **11**, 163 (1999).
21. P. Marksteiner, P. Weinberger, A. Neckel et al., Phys. Rev. B **33**, 812 (1986).