

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КАРБИДА ТИТАНА TiC_y ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВАКАНСИЙ

В.Н.Липатников¹⁾, А.И.Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН
620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 23 июня 1999 г.

После переработки 6 июля 1999 г.

Изучено влияние концентрации и распределения структурных вакансий углеродной подрешетки, а также температуры на электросопротивление нестехиометрического карбида титана TiC_y ($0.5 \leq y \leq 0.98$). Установлено, что в карбиде титана TiC_y с $y < 0.7$ при температуре ниже 1000 К происходят обратимые структурные фазовые переходы беспорядок – порядок. Определены температуры фазовых превращений порядок – беспорядок. Зависимость остаточного электросопротивления от состава неупорядоченного карбида титана объяснена изменением концентрации носителей тока в области гомогенности карбида TiC_y , с одной стороны, и атомно-вакансионным взаимодействием, с другой стороны.

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 61.72.Ji, 72.15.-v

Карбид титана TiC_y с базисной структурой типа $B1$ ($NaCl$) входит в группу сильно нестехиометрических соединений [1–3]. Неупорядоченный карбид титана TiC_y ($TiC_y \square_{1-y}$) обладает исключительно широкой областью гомогенности – от $TiC_{0.48}$ до $TiC_{1.00}$ [1], 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 TiC_y . Атомно-вакансионное упорядочение заметно влияет на структуру и свойства сильно нестехиометрических карбидов MC_y [1,4].

Влияние нестехиометрии на электрокинетические свойства неупорядоченного карбида титана исследовали неоднократно [5–8], но эффекты, связанные с упорядочением, почти не изучены. Можно упомянуть работы [9,10], в которых в узкой области составов TiC_y ($0.51 < y < 0.65$) на температурных зависимостях электросопротивления $\rho(T)$ в области температур 800–1000 К наблюдали скачкообразное изменение ρ , предположительно обусловленное переходами беспорядок – порядок. Однако авторы [9,10] не изучали кристаллическую структуру карбида титана, поэтому их результаты только косвенно указывают на происходящие в нестехиометрическом карбиде TiC_y структурные превращения.

Между тем расчеты, выполненные методом функционала параметров порядка [1,11] и методом Монте-Карло [12], показывают, что при упорядочении карбида TiC_y в области $TiC_{0.50}$ – $TiC_{0.70}$ могут возникать сверхструктуры Ti_2C и Ti_3C_2 с температурами перехода не выше 1000 К. В связи с этим в данной работе в широком интервале температур во всей области гомогенности карбида титана TiC_y изучено его электросопротивление, которое очень чувствительно к структурным фазовым превращениям.

¹⁾ e-mail: lipatnik@chem.ural.ru, gusev@chem.ural.re, gusev@ihim.uran.ru

Образцы нестехиометрического карбида титана TiC_y ($0.50 \leq y \leq 0.98$) были синтезированы горячим прессованием порошковых смесей $TiC_{0.98}$ и металлического титана в атмосфере высокочистого аргона при температуре 1800–2000 К и давлении прессования 23–25 МПа. Состав полученных образцов и содержание примесей были определены химическим и спектральным анализами; содержание примесных кислорода и азота не превышало 0.14 и 0.07 масс.%, соответственно, а общее содержание металлических примесей не превышало 0.02 масс.%. Фазовый состав и кристаллическую структуру синтезированных образцов TiC_y и тех же образцов после отжига или измерения электросопротивления изучали методом рентгеновской дифракции в $CuK\alpha$ -излучении в режиме пошагового сканирования с $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ в интервале углов 2θ от 14 до 130° ; при съемке отожженных карбидов время экспозиции в каждой точке составляло 5 с. Все синтезированные образцы были гомогенны и содержали только неупорядоченную фазу TiC_y со структурой $B1$ ($NaCl$).

Для достижения упорядоченного состояния синтезированные образцы были отожжены в течение 340 ч с постепенным понижением температуры от 1070 до 770 К; охлаждение от 770 до 300 К проводилось со скоростью $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Отжиг привел к появлению сверхструктурных отражений на рентгенограммах карбидов TiC_y с относительным содержанием углерода y от 0.50 до 0.67. Анализ дифракционных данных, описанный нами ранее [13, 14], показал, что в результате отжига в концентрационных интервалах $TiC_{0.49-0.51}$ – $TiC_{0.54-0.55}$, $TiC_{0.55}$ – $TiC_{0.59}$ и $TiC_{0.63}$ – $TiC_{0.67}$ образуются кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуры типа Ti_2C и ромбическая (пр.гр. $C222_1$) сверхструктура Ti_3C_2 , соответственно. В интервале $TiC_{0.59}$ – $TiC_{0.63}$ в результате отжига образуется смесь двух упорядоченных фаз Ti_2C (пр.гр. $R\bar{3}m$) + Ti_3C_2 (пр.гр. $C222_1$).

Измерения электросопротивления проводили 4-контактным методом в вакууме не хуже 0.0013 Па ($1 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$). Сопротивление измеряли в интервале температур 300–1200 К с шагом 1 К, пропускаемый через образцы ток составлял 20 и 100 мА. Относительная ошибка измерения ρ не превышала 0.5%, температура образца при измерении поддерживалась с точностью 0.2 К. Средняя скорость нагрева и охлаждения составляла $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Пористость образцов P была менее 1%, поэтому при измерении электросопротивления поправка на P не учитывалась. Сопротивление измеряли на образцах карбида TiC_y как в закаленном неупорядоченном состоянии, так и в упорядоченном состоянии, полученном с помощью отжига.

Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ изученных образцов нестехиометрического карбида титана TiC_y частично показаны на рис.1 и 2.

Измерение электросопротивления ρ закаленного неупорядоченного карбида $TiC_{0.52}$ обнаружило, что рост температуры до $\sim 800 \text{ К}$ сопровождается обычным увеличением ρ вследствие рассеяния носителей тока на фононах. При $T \approx 815 \text{ К}$ наблюдается аномальное понижение ρ вследствие необратимого перехода из неравновесного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное (рис.1, кривая 1). Дальнейшее повышение температуры до 960 К сопровождается скачком ρ в интервале 960–1030 К вследствие перехода из равновесного упорядоченного в равновесное неупорядоченное состояние и далее медленным ростом электросопротивления (рис.1, кривая 1). При охлаждении электросопротивление понижается (рис.1, кривая 2), причем в области 900–1020 К это понижение происходит скачком. Последующий на-

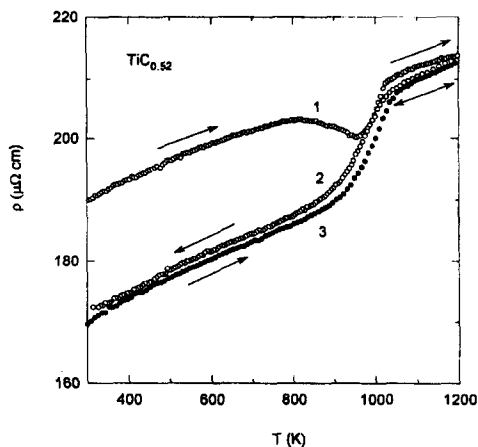


Рис.1. Влияние упорядочения на удельное электросопротивление ρ нестехиометрического карбида $\text{TiC}_{0.52}$: 1 – зависимость $\rho(T)$ неупорядоченного карбида $\text{TiC}_{0.52}$ при нагреве и неравновесный переход беспорядок \rightarrow порядок; 2 – изменение ρ при охлаждении и равновесный переход беспорядок \leftrightarrow порядок; 3 – изменение ρ при нагреве упорядоченного карбида $\text{TiC}_{0.52}$

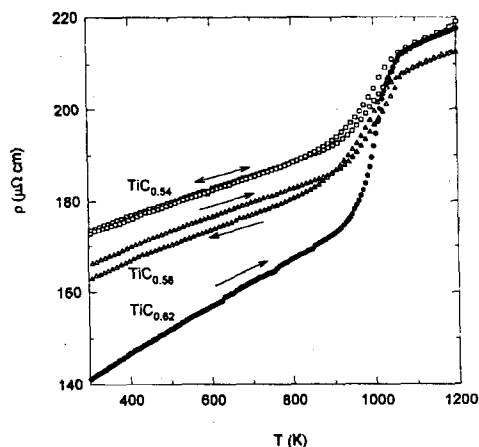


Рис.2. Обратимое изменение электросопротивления упорядоченных карбидов $\text{TiC}_{0.54}$, $\text{TiC}_{0.58}$ и $\text{TiC}_{0.62}$ при нагреве, переходе порядок \leftrightarrow беспорядок и охлаждении

грев упорядоченного карбида $\text{TiC}_{0.52}$ приводит к изменению ρ по кривой 3, подобной кривой 2 (рис.1).

Зависимости $\rho(T)$ (рис.1, кривые 2, 3) характерны для равновесного обратимого перехода беспорядок – порядок. В области перехода наблюдается гистерезис сопротивления. Образование упорядоченной фазы типа Ti_2C в образце $\text{TiC}_{0.52}$ при измерении ρ подтверждается появлением в его дифракционном спектре такого же набора сверхструктурных отражений, как после длительного отжига образца $\text{TiC}_{0.52}$.

На рис.2 показаны зависимости $\rho(T)$, измеренные на карбидах $\text{TiC}_{0.54}$, $\text{TiC}_{0.58}$ и $\text{TiC}_{0.62}$, упорядоченных с помощью отжига. При температуре $940 < T < 1060$ К на зависимостях $\rho(T)$ наблюдаются скачкообразное изменение и гистерезис электросопротивления, связанные с обратимым переходом порядок – беспорядок. Величина добавочного сопротивления $\Delta\rho$ при разупорядочении составляет 15–20 мкОм·см для перехода $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$ и 25–40 мкОм·см для перехода $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$. Наличие гистерезиса указывает на близость переходов TiC_y ($0.52 \leq y \leq 0.57$) $\leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$ и TiC_y ($0.58 \leq y < 0.68$) $\leftrightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$ к первому роду. Вывод о первом роде перехода $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$ сделан также в работе [9], хотя по симметричным соображениям [14, 15] это превращение удовлетворяет критерию Ландау для фазовых переходов второго рода. Все это с учетом данных [14] по изменению теплоемкости в окрестности температуры перехода T_{trans} позволяет рассматривать обратимое превращение порядок – беспорядок $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$ как слабый фазовый переход первого рода с малой скрытой теплотой превращения.

На зависимости $\rho(T)$ отожженного карбида $\text{TiC}_{0.68}$ наблюдается только очень слабый гистерезис ρ при 770–880 К и явное увеличение коэффициента $\partial\rho/\partial T$ при $T \approx 940$ К. Можно полагать, что в результате длительного отжига в карбиде $\text{TiC}_{0.68}$ удалось достичь очень малой степени упорядочения, поскольку по составу этот кар-

бид находится вблизи или на границе области гомогенности упорядоченной фазы Ti_3C_2 . На зависимости $\rho(T)$ отожженного карбида $TiC_{0.83}$ при $T \approx 1040$ К наблюдается излом, обусловленный скачкообразным ростом величины $\partial\rho/\partial T$ от 0.024 до 0.030 мкОм·см·К⁻¹. Отмеченный слабый эффект является, по-видимому, следствием начальной стадии формирования порядка в результате отжига карбида $TiC_{0.83}$. Электросопротивление отожженных карбидов $TiC_{0.85}$ и $TiC_{0.98}$ при нагреве и охлаждении изменяется без каких-либо особенностей.

На рис.3 показана зависимость удельного электросопротивления от состава карбида TiC_y при 300 К. С уменьшением концентрации структурных вакансий и ростом содержания углерода y от 0.52 до 0.98 удельное электросопротивление неупорядоченного карбида TiC_y сначала растет, проходит через максимум при $y = 0.68$ и затем понижается.

Упорядоченные карбиды имеют меньшее удельное электросопротивление, чем неупорядоченные карбиды того же состава. Понижение сопротивления $\Delta\rho(y, 300)$ при упорядочении, найденное для карбида $TiC_{0.62}$, составляет ~ 40 мкОм·см ($\sim 24\%$); согласно [16], для $TiC_{0.625}$ величина $\Delta\rho(300) \approx 20$ мкОм·см ($\sim 10\%$), что указывает на меньшую степень упорядочения, достигнутую в [16]. На зависимости $\rho(y, 300)$ упорядоченного карбида TiC_y можно выделить два участка, соответствующие областям существования упорядоченных фаз Ti_2C и Ti_3C_2 . На каждом из участков при изменении y сопротивление $\rho(y, 300)$ стремится к некоторому минимальному значению, соответствующему стехиометрическому составу упорядоченной фазы. Так, в области гомогенности фазы Ti_2C электросопротивление $\rho(y, 300)$ уменьшается, когда $y \rightarrow 0.5$, а в области гомогенности фазы Ti_3C_2 электросопротивление $\rho(y, 300)$ снижается, когда y меняется от значения, соответствующего нижней границе области гомогенности ($y \approx 0.58$), до $y = 2/3$ (рис.3). Судя по зависимости $\rho(y, 300)$ для упорядоченных фаз карбида титана, границе между областью гомогенности фазы Ti_2C и двухфазной областью ($Ti_2C + Ti_3C_2$) соответствует $y \approx 0.58 - 0.59$.

Найденная зависимость $\rho(y, 300)$ неупорядоченного карбида TiC_y неплохо согласуется с литературными данными. Для сравнения на рис.3 показаны зависимости $\rho(y, 300)$, измеренные в [5, 8] на неупорядоченных монокристаллах карбида титана разного состава. Все измерения показывают, что отклонение состава карбида титана от стехиометрии сопровождается быстрым ростом удельного электросопротивления: согласно [5, 8], в области $TiC_{0.95} - TiC_{1.00}$ величина $\partial\rho/\partial y$ составляет ~ 24 мкОм·см на 1 ат.% вакансий, а по результатам данной работы – примерно 14 мкОм·см на 1 ат.% вакансий. Поскольку остаточное сопротивление $\rho(0)$ стехиометрического карбида $TiC_{1.00}$ близко к нулю, это означает, что в карбиде титана основное рассеяние происходит именно на структурных вакансиях.

Температурный коэффициент сопротивления $\partial\rho/\partial T$ невелик и незначительно уменьшается от 0.05 до 0.03 мкОм·см·К⁻¹ при переходе от $TiC_{0.52}$ к $TiC_{0.62}$, а затем растет до 0.06 мкОм·см·К⁻¹ для $TiC_{0.98}$. Это достаточно близко к данным [8], по которым величина $\partial\rho/\partial T$ меняется от 0.05 мкОм·см·К⁻¹ для $TiC_{0.95}$ до 0.15 мкОм·см·К⁻¹ для $TiC_{0.78}$, а затем растет до 0.03 мкОм·см·К⁻¹ для $TiC_{0.68}$. С учетом величины $\partial\rho/\partial T$ концентрационная зависимость остаточного (при $T = 4.2$ К) электросопротивления $\rho_{res}(y)$ неупорядоченного карбида TiC_y (рис.4, кривая 1) подобна зависимости $\rho(y, 300)$. Проводимость в нестехиометрическом карбиде титана имеет преимущественно электронный характер, и характер ее изменения с содер-

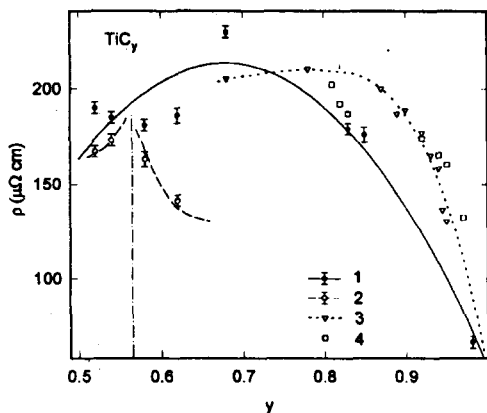


Рис.3. Зависимость удельного электросопротивления ρ от состава карбида титана TiC_y при 300 К в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях; 3 и 4 – электросопротивление неупорядоченного карбида TiC_y при 300 К по данным [8] и [5], соответственно. Штрих-пунктирной линией показано положение границы между упорядоченными фазами Ti_2C и Ti_3C_2

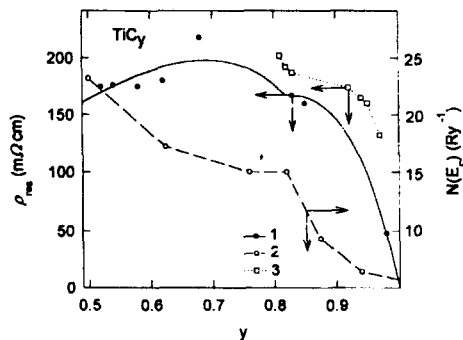


Рис.4. Остаточное электросопротивление $\rho_{res}(y)$ (1) при температуре 4.2 К и плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (2) как функции состава неупорядоченного карбида титана TiC_y . Кривая 1 рассчитана методом наименьших квадратов на основе экспериментальных данных с учетом функций (1) и (2); кривая 2 построена по данным [15]

жанием структурных вакансий в углеродной подрешетке указывает на зависимость концентрации носителей от содержания структурных вакансий. В этом случае для описания остаточного электросопротивления неупорядоченного карбида TiC_y можно применить правило Нордгейма, учитывающее атомно-вакансионное и электрон-вакансионное взаимодействия, в виде $\rho_{res}(y) = Ay(1-y)/n(y)$, где A – коэффициент пропорциональности, n – концентрация носителей тока (электронов проводимости). В первом приближении концентрация носителей тока n пропорциональна $[N(E_F)]^3$, где $N(E_F)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми. Отсюда следует, что зависимость остаточного электросопротивления от состава неупорядоченного карбида TiC_y имеет вид

$$\rho_{res}(y) \sim Ay(1-y)/[N(E_F)(y)]^3. \quad (1)$$

Расчет электронной структуры нестехиометрического карбида титана, выполненный методом Корринги – Кона – Ростокера в приближении когерентного потенциала (KKR-CPA) [17], показал, что с увеличением концентрации вакансий $(1-y)$ от 0 до 0.5 энергия Ферми E_F понижается от 0.69 до 0.66 Ry (от 9.4 до 9.0 эВ), а плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ в расчете на одну элементарную ячейку увеличивается от 5.7 до 23.2 Ry⁻¹ (или в расчете на одну формульную единицу от 0.105 до 0.426 эВ⁻¹). На зависимости $N(E_F)$ от относительного содержания углерода y в карбиде TiC_y в точке $y = 0.82$ наблюдается особенность, обуславливающая наличие практически линейного участка (рис.4, кривая 2). Этот участок с $N(E_F) \approx 15 - 17 \text{ Ry}^{-1}$ (0.276–0.313 эВ⁻¹ форм.ед.⁻¹) соответствует области составов $TiC_{0.625} - TiC_{0.82}$. Рост концентрации вакансий сопровождается сглаживанием всех острых пиков в плотности состояний (особенно ниже E_F), уменьшением степени заполнения низкоэнергетической подполосы Ti–C взаимодействий и увеличением степени заполнения высокоэнергетической подполосы проводимости, имеющей пре-

имущественно металлический характер. Зависимость $N(E_F)$ карбида TiC_y от y с учетом особенности при $y = 0.82$ можно описать простым выражением:

$$N(E_F) = c + \alpha y + \beta(y - 0.82)^{2/3}, \quad (2)$$

где c , α и β – подгоночные параметры.

Минимизация остаточного сопротивления $\rho_{res}(y)$ функцией (1) с учетом зависимости (2) и величины $N(E_F) = 0.105 \text{ эВ}^{-1} \text{ форм.ед.}^{-1}$ для стехиометрического карбида $TiC_{1.0}$ дала следующие значения: $A = 3.006$, $c = 0.248$, $\alpha = -0.132$, $\beta = -0.033$. Сплошная кривая 1 на рис.4 представляет собой зависимость остаточного сопротивления неупорядоченного карбида TiC_y от y , построенную методом наименьших квадратов по экспериментальным данным. При $y = 0.82$ на зависимости $\rho_{res}(y)$ наблюдается излом, связанный с аналогичной особенностью плотности электронных состояний. Ранее такой же излом зависимости $\rho(y, 300)$ при $y \approx 0.82 - 0.83$ наблюдали в работе [5], в которой измеряли сопротивление неупорядоченного монокристаллического карбида TiC_y . В [5] излом не был объяснен, так как форма и характер изменения электронно-энергетического спектра карбида титана TiC_y в зависимости от содержания углеродных вакансий не были известны.

В целом изучение структуры и электросопротивления карбида TiC_y ($0.5 < y \leq 0.98$) показало, что упорядочение TiC_y с образованием кубической (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональной (пр.гр. $R\bar{3}m$) сверхструктур Ti_2C и ромбической (пр.гр. $C222_1$) сверхструктуры Ti_3C_2 происходит при температуре 970–1000 К и сопровождается понижением сопротивления. Полученные результаты согласуются с фазовой диаграммой системы $Ti - C$, предложенной в [11] и учитывающей упорядочение нестехиометрического карбида титана TiC_y . Показано, что зависимость сопротивления от состава неупорядоченного карбида титана TiC_y обусловлена рассеянием электронов на структурных вакансиях углеродной подрешетки и зависимостью концентрации носителей тока от содержания вакансий в карбиде.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-03-32890а).

1. А.И.Гусев, *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений*, М.: Наука, 1991.
2. A.I.Gusev and A.A.Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **163**, 273 (1997).
3. A.I.Gusev and A.A.Rempel, In: *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*, Eds. Y.G.Gogotsi and R.A.Andrievski, Kluwer Acad. Publ., Netherlands, 1999, p.47.
4. А.А.Ремпель, *УФН* **166**, 33 (1996).
5. W.S.Williams, *Phys. Rev.* **A135**, 505 (1964).
6. J.Morillo, С.Н. de Novion, and J.Dural, *Radiation Effects* **55**, 67 (1981).
7. S.Otani, T.Tanaka, and Y.Ishizawa, *J. Mater. Science* **21**, 1011 (1986).
8. Y.Ishizawa, S.Otani, H.Nozaки, and T.Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 8593 (1992).
9. В.А.Власов, И.А.Каримов, Л.В.Кустова, *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **22**, 231 (1986).
10. А.Н.Емельянов, *ФТТ* **38**, 3678 (1996).
11. A.I.Gusev, *Philosoph. Mag.* **B60**, 307 (1989).
12. С.Н. de Novion, В.Вeuneu, Т.Priem et al, In: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, Ed. R.Freer, Kluwer Acad. Publ., Netherlands, 1990, p.329.
13. В.Н.Липатников, А.Коттар, Л.В.Зуева, А.И.Гусев, *ФТТ* **40**, 1332 (1998).
14. В.Н.Липатников, А.И.Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 631 (1999).
15. A.I.Gusev and A.A.Rempel, *Phys. Stat. Sol.(a)* **135**, 15 (1993).
16. N.Lorenzelli, R.Caudron, J.P.Landesman, and С.Н. de Novion, *Solis State Commun.* **59**, 765 (1986).
17. P.Marksteiner, P.Weinberger, A.Neckel et al., *Phys. Rev.* **B33**, 812 (1986).