

## Влияние углеродных вакансий на электросопротивление нестехиометрического карбида ванадия $VC_y$

А. И. Гусев<sup>1)</sup>

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  $\rho$  нестехиометрических карбидов ванадия  $VC_y$  ( $0.66 \leq y \leq 0.875$ ) в интервале температур 300–1200 К. 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 К 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 К в течение 8 ч. Судя по условиям синтеза, изученные карбиды  $VC_y$  были неупорядоченными.

Авторы [8] при температуре от 77 до 1200 К измерили удельное электросопротивление  $\rho$  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  $\rho$  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  $1548 \pm 8$  К и увеличение  $\rho$  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  $\sim 1397 \pm 15$  К, 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 К, образцы были получены зонной плавкой. В работах [12, 13] при температуре 300 К была измерена электропроводность неупорядоченных и упорядоченных образцов карбида ванадия  $VC_{0.66}$ ,  $VC_{0.79}$ ,  $VC_{0.83}$

<sup>1)</sup>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 К.

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 К 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  $\sim 600$ – $700$  К происходило за 15 мин со средней скоростью охлаждения  $\sim 100$  К  $\cdot$  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  $CuK\alpha_{1,2}$  излучении в интервале углов  $2\theta$  от  $14^\circ$  до  $120^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ . 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 об-

разцов 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 К в течение 15 мин и затем ампулу сбрасывали в воду; скорость закалки составляла  $100$  К  $\cdot$  с $^{-1}$ .

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 К, затем в течение 20 ч при 1073 К и в течение 60 ч при 973 К. Наличие или отсутствие упорядоченных фаз контролировали рентгенофазовым анализом.

Удельное электросопротивление  $\rho$  измеряли 4-зондовым методом на образцах  $VC_y$  размером  $1.5 \times 1.5 \times 10$  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 К с шагом  $\sim 1$  К, 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 К, средняя скорость нагрева составляла  $1$  К  $\cdot$  мин $^{-1}$ . Пористость образцов была менее 2%, поэтому при определении  $\rho$  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-

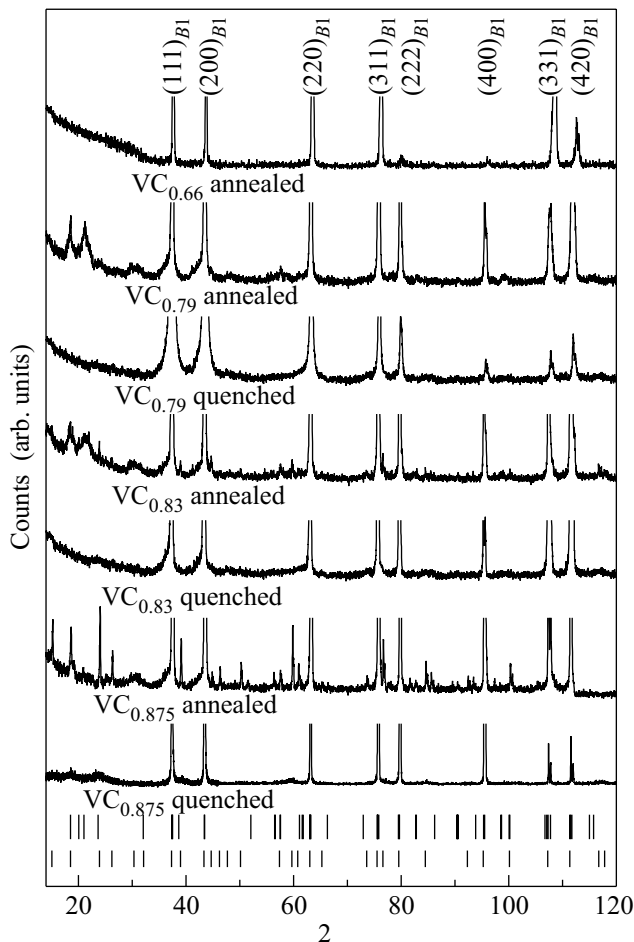


Рис.1. Рентгенограммы закаленных и отожженных образцов  $VC_{0.66}$ ,  $VC_{0.79}$ ,  $VC_{0.83}$  и  $VC_{0.875}$  нестехиометрического карбида ванадия. Для карбида  $VC_{0.66}$  показана только рентгенограмма отожженного образца, рентгенограмма закаленного образца имеет такой же вид. В верхней части 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  $\sim 70$  вес.% моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) фазы  $V_6C_5$  и  $\sim 30$  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  $\eta$  зависит от состава со-

единения  $MX_y$  и типа образующейся сверхструктуры  $M_{2t}X_{2t-1}$  [1]:

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

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  $\beta = 109.342^\circ$ , 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 К, показала, что он содержит  $\sim 70$  вес.% моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) фазы  $V_6C_5$  и  $\sim 30$  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  $\beta = 109.436^\circ$ . 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  $2\theta = 30.30^\circ$ ,  $32.12^\circ$  и  $44.70^\circ$ , 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  $2\theta \sim 18.5^\circ$  и  $\sim 23.9^\circ$  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  $2\theta \approx 23.6^\circ$  имеется слабое размытое сверхструктурное отражение  $(11-1)_{V_6C_5}$ .

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 симметричного 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

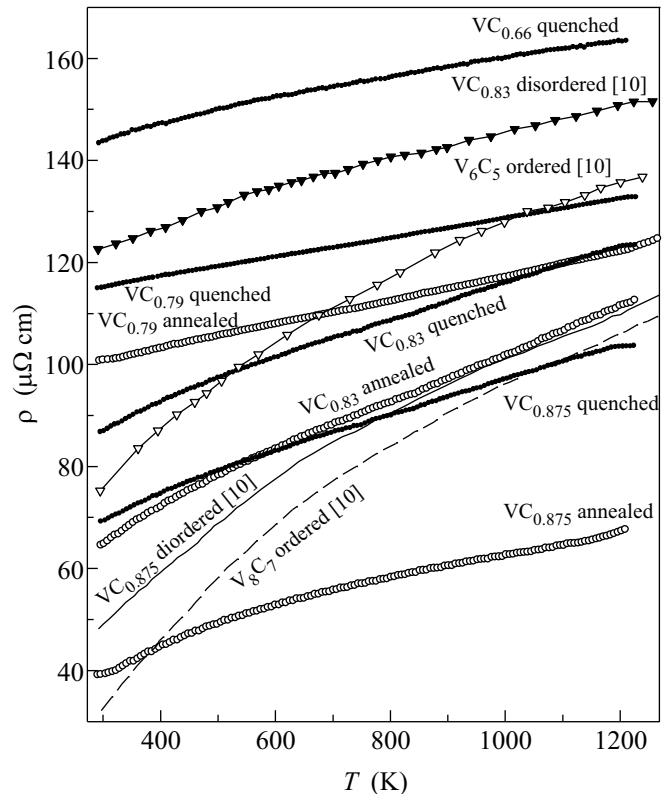


Рис.2. Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  карбидов ванадия  $VC_{0.66}$ ,  $VC_{0.79}$ ,  $VC_{0.83}$  и  $VC_{0.875}$  в закаленном (●) и отожженном (○) состояниях. Удельное электросопротивление закаленного и отожженного образцов карбида  $VC_{0.66}$  совпадает в пределах 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  $\rho(T)$  упорядоченных 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·К<sup>-1</sup> 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 К 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

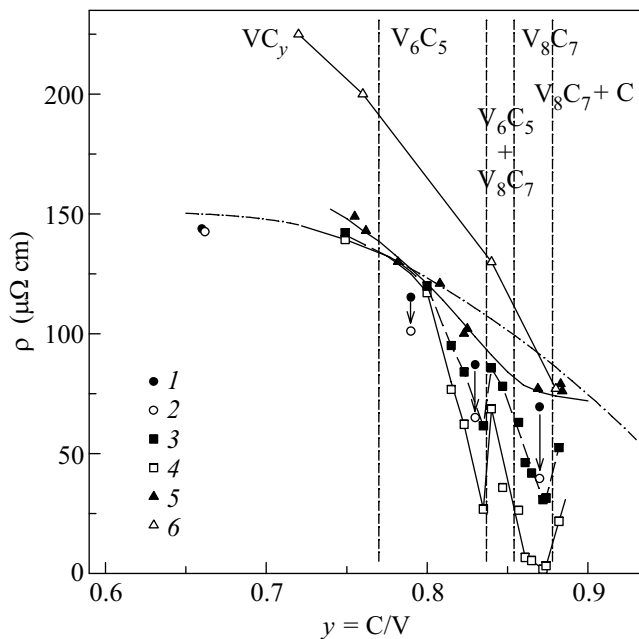


Рис.3. Влияние упорядочения на удельное электросопротивление  $\rho$  карбида ванадия  $VC_y$ : электросопротивление закаленных (1) и отожженных (2) образцов карбида  $VC_y$  при 300 К по данным настоящей работы (стрелками показано изменение электросопротивления карбида  $VC_y$  после упорядочивающего отжига); электросопротивление монокристаллов карбида  $VC_y$  при температурах 298 К (3) и 4.2 К (4) по данным [11]; (5) и (6) – электросопротивление неупорядоченных карбидов  $VC_y$  при температуре 300 К по данным [7] и [8], соответственно. Штрих-пунктиром показана зависимость электросопротивления от состава неупорядоченного карбида ванадия  $VC_y$  при  $\sim 300$  К, 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 К. 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  $\rho$  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  $T =$

$= 300$  К 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  $\rho$  монокристаллических образцов карбида ванадия  $VC_y$  ( $0.75 \leq y \leq 0.88$ ) при температуре 4.2 и 300 К. На зависимости электросопротивления  $\rho(T = 4.2 \text{ К})$  от состава карбида  $VC_y$  (см. рис.3) отчетливо видны минимумы  $\rho$ , 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  $\sim 300$  К, 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 К 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  $\rho_{\text{res}}(y)$  неупорядоченного карбида  $VC_y$  можно применить модифицированное правило Нордгейма, учитывающее атомно-вакансионное и электрон-вакансионное взаимодействие, в виде  $\rho_{\text{res}}(y) = Ay(1-y)/n(y)$ , где  $A$  – нормирующий множитель,  $n$  – концентрация носителей тока (электронов проводимости). В первом приближении концентрация носителей тока  $n$  пропорциональна  $[N(E_F)]^3$ , где  $N(E_F)$  – плотность электронных состояний на уровне Ферми. Отсюда следует, что зависимость остаточного электросопротивления от состава неупорядоченного карбида  $VC_y$  имеет вид

$$\rho_{\text{res}}(y) \sim Ay(1-y)/[N(E_F)(y)]^3. \quad (2)$$

Расчет [21] электронной структуры нестехиометрического неупорядоченного карбида ванадия мето-

дом 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  $\sim 17.5$  до  $\sim 20.7 \text{ Ry}^{-1}$ , проходя через выраженный минимум  $\sim 14.2 \text{ Ry}^{-1}$  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  $\rho_{\text{res}}(y)$  (рис.4, кривая 1). Для срав-

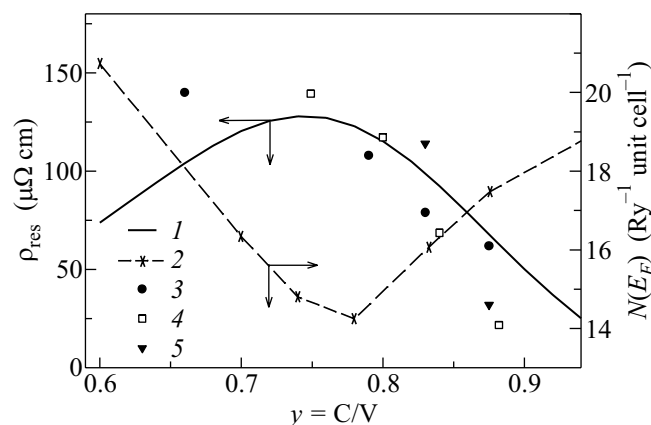


Рис.4. Остаточное электросопротивление  $\rho_{\text{res}}(y)$  (1) и плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  (2) [21] как функции состава неупорядоченного карбида ванадия  $VC_y$ . Кривая 1 получена аппроксимацией экспериментальных результатов (3) данной работы функцией (2). Для сравнения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

нения на рис.4 показаны сопротивление неупорядоченных карбидов  $VC_y$  при 4.2 К, 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  $2.55 \cdot 10^6 \text{ мкОм}\cdot\text{см}\cdot\text{Ry}^{-3}$  (или  $16 \text{ мкОм}\cdot\text{см}\cdot\text{эВ}^{-3}$  форм.ед. $^{-3}$ ). Как видно, рассчитанная зависимость  $\rho_{\text{res}}(y)$  удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

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. Неорганич. 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. Etmayer, In: *Proc. of the 14<sup>th</sup> 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. Etmayer 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. Etmayer, 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. Etmayer, 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).