

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КАРБИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© А.Н.Емельянов

Институт структурной макрокинетики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московской обл., Россия

(Поступила в Редакцию 8 мая 1996 г.)

В окончательной редакции 18 июля 1996 г.)

Проведены измерения температуро- и электропроводности нестехиометрических карбидов переходных металлов TiC_x и NbC_x в области фазового перехода порядок–беспорядок. На кривых температуро- и электропроводности карбидов имеются особенности, связанные с разупорядочением углеродной подрешетки. На основании наблюдаемых аномалий на кривых температуропроводности нестехиометрических карбидов переходных металлов выше температуры перехода порядок–беспорядок предполагается существование второго структурного перехода.

Нестехиометрические карбиды переходных металлов имеют широкие области гомогенности. При определенных условиях вакансии в углеродной подрешетке упорядочиваются, т.е. возникает дальний или ближний порядок [1,2]. В настоящей работе проведены исследования закономерностей поведения температуро- и электропроводности $TiC_{0.55}$ и $NbC_{0.87}$ в области фазового перехода порядок–беспорядок, связанного с упорядочением углеродной подрешетки. Особое внимание обращено на температурную область выше температуры фазового перехода порядок–беспорядок, где на кривых температуропроводности исследованных карбидов имеет место особенность неизвестной природы.

1. Методика эксперимента

Образцы нестехиометрического карбида титана были синтезированы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с горячим прессованием [3]. Образцы TiC_x — поликристаллы с размером зерен 20–40 μm . Примеси в основном сосредоточены в виде отдельных включений размером несколько микрон и содержат следующие элементы: Ni, Fe, Ti, Si, Cu, Al (в порядке уменьшения концентрации). Общее количество примесей не превышает 0.05 wt.%. Пористость образцов $\sim 1\div 5\%$. Образцы $NbC_{0.87}$ — монокристаллы, выращенные методом плазменной переплавки в аргоне [4].

Измерения температуропроводности образцов проводили методом плоских температурных волн [5]. Этот метод состоит в следующем: одна сторона образца, который имеет форму пластины размером $12 \times 12 \text{ mm}$ и толщиной $0.2\text{--}1.0 \text{ mm}$, нагревается электронным пучком (модулированным синусоидально). При этом регистрируются температурные осцилляции противоположной стороны пластины-образца. Температуропроводность определяется по сдвигу фаз между осцилляциями мощности электронного пучка и температуры противоположной стороны пластины. Метод плоских температурных волн является хорошим инструментом для определения теплофизических свойств материалов и исследования фазовых переходов в твердом теле [6]. Температурные пульсации образца малы ($\sim 0.01\text{--}0.1 \text{ K}$), точность ($1\text{--}3\%$) измерений температуропроводности достаточно высока.

Удельное электросопротивление определяли стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе ($\sim 20 \text{ mA}$) в печи сопротивления в вакууме $\sim 10^{-5} \text{ Torr}$ в температурном интервале $300\text{--}1500 \text{ K}$.

Упорядоченные фазы карбидов (Nb_6C_5 , Ti_2C) получали медленным отжигом ($\sim 10\text{--}20 \text{ h}$) ниже температуры фазового перехода порядок-беспорядок до температуры $\sim 500^\circ \text{C}$.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты измерения температуропроводности и электросопротивления $\text{TiC}_{0.55}$, $\text{NbC}_{0.87}$ представлены на рис. 1, 2. Полученные в этих измерениях значения температур фазового перехода порядок-беспорядок хорошо совпадают с имеющимися литературными данными [1,2,7,8]. На кривых температуропроводности $\text{TiC}_{0.55}$, $\text{NbC}_{0.87}$ выше температуры перехода порядок-беспорядок зарегистрировано аномальное поведение температуропроводности.

На кривой электросопротивления аномалий выше температуры перехода порядок-беспорядок не обнаружено (рис. 2).

Аномальное поведение температуропроводности TiC_x выше температуры фазового перехода порядок-беспорядок регистрируется только для тех нестехиометрических карбидов, где наблюдается фазовый переход порядок-беспорядок, т. е. эта аномалия возникает для карбидов, в которых имеет место дальний порядок в углеродной подрешетке [8]. На кривых электросопротивления не обнаружено особенностей в этой температурной области. Можно предположить, что на кривой электросопротивления должна быть аномалия в виде слабо выраженного излома, которая не проявляется из-за недостаточной точности измерений электросопротивления при высоких температурах.

В работах [7,9] представлены результаты низкотемпературных измерений электросопротивления $\text{NbC}_{0.87}$ и зарегистрирован переход в сверхпроводящее состояние. Эти измерения проводились на монокристаллических образцах, аналогичных использованным при измерении температуропроводности. Образцы перед низкотемпературными измерениями термообработывались при высокой температуре в области фазового перехода порядок-беспорядок. Термообработка состояла в закалке от различных температур. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от температуры закалки представлена на рис. 3.

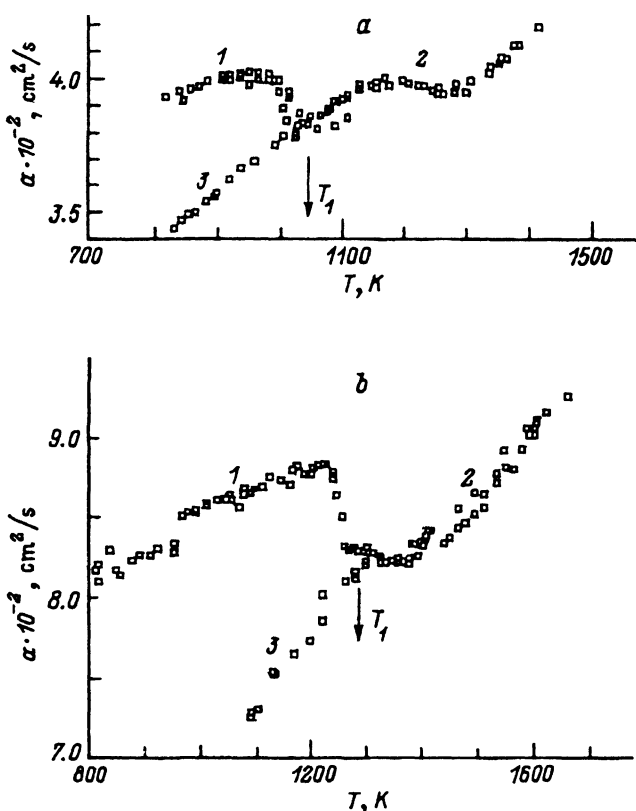


Рис. 1. Температурная зависимость температуры сверхпроводимости карбидов переходных металлов $\text{TiC}_{0.55}$ (а) и $\text{NbC}_{0.87}$ (б).

1 — упорядоченная фаза, 2 — разупорядоченная фаза, 3 — закаленный образец. T_1 — температура перехода порядок-беспорядок.

В зависимости от температуры закалки температура и ширина сверхпроводящего перехода значительно меняется. Из рисунка выделены две характеристические температуры, которые отделяют три области. Первая температура — T_1 — температура фазового перехода порядок-беспорядок, вторая — T_2 выделена, так как закалка от температур выше T_2 и в диапазоне от T_1 до T_2 значительно изменяет температуру перехода в сверхпроводящее состояние, причем, чем ближе температура закалки к T_2 , тем шире переход. Этот факт позволяет предположить, что T_2 является температурой некоторого структурного перехода.

Температура T_2 попадает в температурную область, где на кривой температуропроводности $\text{NbC}_{0.87}$ наблюдается аномальное поведение. В литературе нет каких-либо данных о структурных переходах выше температуры перехода порядок-беспорядок. Исследования ближнего порядка в упорядоченных фазах карбидов переходных металлов [1,10,11] обнаруживают, что ближний порядок сохраняется и выше температуры перехода порядок-беспорядок. Авторы работы [10] обнаружили кластеры упорядоченной фазы $\text{TiC}_{0.64}$ размером $\sim 30 \text{ \AA}$, интерпретируя

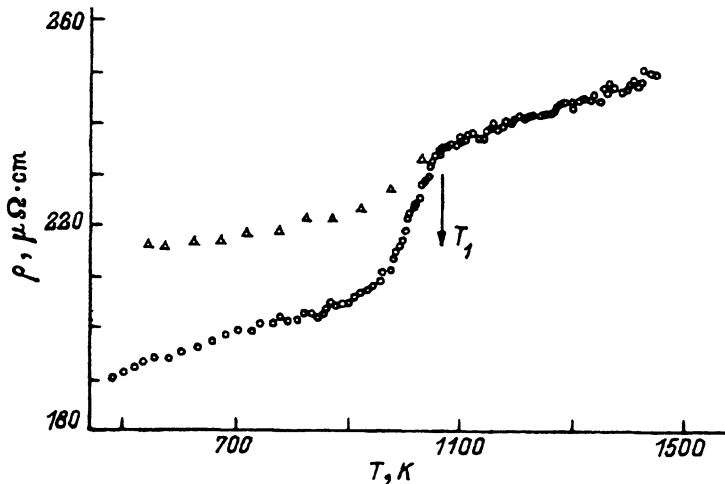


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления $\text{TiCo}_{6.6}$.

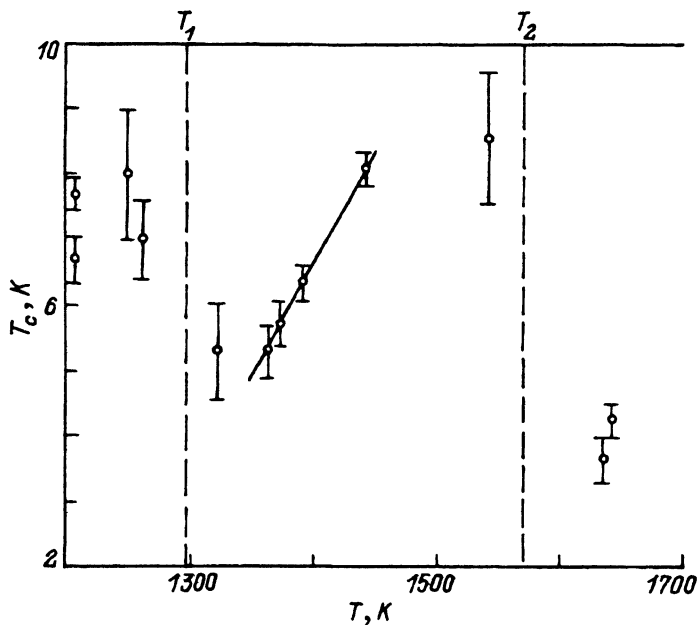


Рис. 3. Зависимость критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние от температуры закалки.

Вертикальные отрезки соответствуют ширине сверхпроводящих переходов.

полученные ими данные из экспериментов по диффузному рассеянию нейтронов. Степень ближнего порядка уменьшалась с повышением температуры, но регистрировалась до температуры 1216 К. Поскольку выше температуры перехода порядок-беспорядок сохраняются кластеры упорядоченной фазы, то фазовый переход порядок-беспорядок в карбидах переходных металлов можно интерпретировать как переход с изменением радиуса корреляции от радиуса домена упорядоченной

фазы до радиуса кластера. Аналогичный характер фазового перехода порядок-беспорядок наблюдается в упорядоченных биметаллических фазах [12].

Можно предположить, что температура T_2 и аномалии на кривых температуропроводности нестехиометрических карбидов переходных металлов связаны с изменением характера ближнего порядка в углеродной подрешетке. Изменение ближнего порядка, вероятно, сопровождается изменением зонной структуры карбидов. Также можно предположить и другое объяснение, которое связано с тем, что при упорядочении углеродной подрешетки искажается металлическая подрешетка. При повышении температуры выше T_1 искажения исчезают, что должно сопровождаться вырождением электронных уровней (эффект Яна-Теллера), т. е. можно предположить, что при T_2 может быть ян-теллеровский переход. В [13] были проведены измерения теплопроводности соединения $TmVO_4$ в области кооперативного ян-теллеровского перехода. Характер аномалии на кривых теплопроводности, полученный в [13], подобен аномалиям наблюдаемым на кривых температуропроводности в настоящей работе.

Таким образом, выше температуры перехода порядок-беспорядок обнаружены аномалии поведения физических свойств, имеющие место только для упорядочивающихся карбидов переходных металлов. Эти экспериментальные данные и данные работы [9] по определению температуры перехода в сверхпроводящее состояние в зависимости от температуры закалки позволяют предположить существование структурного перехода в указанной температурной области. Для выявления причин возникновения аномалий физических свойств выше температуры перехода порядок-беспорядок необходимы дополнительные исследования: высокотемпературная электронная спектроскопия и спектроскопия диффузного рассеяния нейтронов.

Список литературы

- [1] C.N. de Novion, V.J. Moisy-Maurice. *J. Phys. Colloq.* **38**, 7, C7-211 (1977).
- [2] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Наука. М. (1988). 308 с.
- [3] A.G. Merzhanov. In: *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*. VCH Publ. Inc. N.Y. (1990). P. 1-53.
- [4] Е.М. Савицкий, В.С. Синельникова, Г.С. Бурханов, В.А. Кузмищев, Т.Я. Косолапов, В.Е. Мадера, И.А. Некрасов, В.В. Сдобырев. В сб.: *Монокристаллы тугоплавких и редких металлов сплавов и соединений*. Наука. М. (1977). С. 32-36.
- [5] А.Н. Емельянов. Препринт ОИХФ № Т-14974. Черногловка (1984).
- [6] В.Е. Зиновьев, И.Г. Коршунов. Обзор по теплофизическим свойствам материалов. ИВТАН. М. (1978). № 1.
- [7] A.N. Emelyanov, T.G. Utkina, V.P. Kobayakov, A.E. Sichov, A.V. Karpov. *SHS Journal* **3**, 1, 109 (1994).
- [8] А.Н. Емельянов. *Теплофизика высоких температур* **28**, 2, 269 (1990).
- [9] Ю.С. Каримов, Т.Г. Уткина. *Письма в ЖЭТФ* **51**, 9, 468 (1990).
- [10] C.N. de Novion, J.P. Landesman. *J. Pure Appl. Chem.* **57**, 10, 1391 (1985).
- [11] Д.Я. Хватинская. Автореф. канд. дис. Ин-т ядерной физики АН УзССР. Ташкент (1989).
- [12] Н.М. Матвеева, Э.В. Козлов. *Упорядоченные фазы в металлических системах*. Наука. М. (1989). 246 с.
- [13] B. Daudin, B. Salce. *J. Phys.* **C15**, 453 (1982).