NASA TT F-10,448

THE DEPENDENCE OF CERTAIN ELECTRO- AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM MONOCARBIDE ON CARBON CONTENT IN THE HOMOGENEITY REGION

A. I. Avgustinik, O. A. Golikova, G. M. Klimashin,
V. S. Neshpor, S. S. Ordan'yan, V. A. Snetkova

NASA TT F-10,448

Translation of "Zavisimost' nekotorykh elektro- i teplofizicheskikh svoystv monokarbida tsirkoniya ot soderzhaniya ugleroda v oblasti gomogennosti".
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Neorganicheskiye Materialy, Vol. 2, No. 8, pp. 1439-1444, 1966.

FACILITY FORM 602

N67-15845
(ACCESSION NUMBER) (THRU)
8 1
(PAGES) (CODE)
26
(NASA CR OR TMX OR AD NUMBER) (CATEGORY)

GPO PRICE $

CFSTI PRICE(S) $

Hard copy (HC) 3.00

Microfiche (MF) .65

ff 653 July 65

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION
WASHINGTON D.C. DECMEBER 1966

THE DEPENDENCE OF CERTAIN ELECTRO- AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM MONOCARBIDE ON CARBON CONTENT IN THE HOMOGENEITY REGION

A. I. Avgustinik, O. A. Golikova, G. M. Klimashin,
V. S. Neshpor, S. S. Ordan'yan, V. A. Snetkova

(Leningrad Technological Institute imeni Lensovet, Semiconductor Institute of the Academy of Sciences USSR)

ABSTRACT

Specific resistance, absolute thermoelectromotive force, and Hall's coefficient in specimens of zirconium monocarbide, having a carbon content from 36 to 48 at. %, are studied. These properties decrease with a decrease in bound carbon, while thermal conductivity increases.

Zirconium monocarbide is one of the most refractory metal-like compounds (Refs. 1, 2) and is of interest as a heat-resisting material (Ref. 3) and as a material for direct converters of thermal energy into electrical energy (Ref. 4). /1439*

Zirconium monocarbide crystallizes in the NaCl structural type with an extensive region of carbon homogeneity (Ref. 5). It is characterized, on the one hand, by the great hardness and brittleness which is inherent in covalent crystals, and, on the other, by metallic conductivity (Refs. 1, 2, 6-8). The physical properties of pure zirconium carbide free from admixture of metals, oxygen, or nitrogen have been inadequately investigated. In a previous work (Ref. 9) we have studied electrical conductivity, thermal conductivity, and thermoelectromotive force in the homogeneity region of zirconium monocarbide synthesized from materials having technical purity under conditions of a technical vacuum of 10^{-4} mm Hg. The subsequent analysis showed that these specimens contained about 1.4% nitrogen impurity.

A study of the electrical properties in the homogeneity region of titanium carbide which we synthesized from materials of high purity (Ref. 10) demonstrated the fact that the resistivity of this monocarbide, which is close to stoichiometry, is far higher than preceding papers had established (Refs. 11, 12), and diminishes as carbon deficiency increases. Measurement of thermoelectromotive force and Hall's coefficients in specimens of pure titanium monocarbide indicated that conduction electrons meantime became considerably more concentrated. This concentration predominated over the rising dispersion of electrons into the carbon vacancies, with the result that resistance dropped as the carbon deficiency increased.

In this connection, the present work has investigated the electrical

* Numbers in the margin indicate pagination in the original foreign text.

resistance (ρ), absolute thermoelectromotive force (α), Hall's coefficient (R), and thermal conductivity (λ) in specimens of pure zirconium monocarbide ($ZrC_{0.96}$ — $ZrC_{0.58}$) in the homogeneity region.

The specimens were synthesized from zirconium iodide (99.85% Zr) and acetylene black (99.995% C) at a temperature of 1800°C in a vacuum resistance furnace (evacuated to $4 \cdot 10^{-6}$ mm Hg) with a heater of pure graphite containing no more than 0.1% of impurities and having a density of 2.2 gram/cc. The specimens were sintered in the same furnace at 2200°C.

Absence of the metallic admixtures which ordinarily activate sintering (Refs. 13, 14) gave high porosity (20 - 30%) to specimens with a zirconium content of less than 90%. With a higher zirconium content, the specimens obtained were very dense (less than 2% porosity). Influence of porosity on electroresistance, thermal conductivity, and Hall's coefficient were computed according to the methods of Skorokhod, Lorb, and Juretschke (Refs. 15, 16 and 17).

Composition of the specimens was checked by chemical, spectra, and /1440
X-ray analyses. The table gives results of the chemical analysis and lattice parameters of the specimens. The content of free carbon in the specimens did not exceed 0.2%. It is noteworthy that the lattice spacings of the zirconium monocarbide specimens with differing carbon contents which we produced are in good agreement with the results of Bittner and Goretzki (Ref. 18). The findings of qualitative spectral analysis* indicated that the specimens contained negligibly small amounts of the impurities Ti, Al, and Si, plus traces of Fe, Nb, Ni, Mg, Ca, and Hf (total impurity content no more than 0.05 - 0.1%).

The method of measuring electrical resistance, thermoelectromotive force, and thermal conductivity has been previously given (Refs. 9, 19). The Hall potential difference was measured by a F18 device. Magnetic field strength was 15,000 oersteds; the current passed through the specimen was 2 - 3 amp.

Hall's coefficient and the thermoelectromotive force of all specimens are negative in sign, which indicates that zirconium monocarbide has predominantly electron conductivity. As may be seen from Figure 1, Hall's coefficient decreases in absolute value as the carbon deficiency grows larger. We (Ref. 10) and other authors (Ref. 11) derived qualitatively similar results for specimens of titanium monocarbide with variable carbon contents, as opposed to findings by Williams (Ref. 21), who detected no changes in Hall's coefficient in the titanium monocarbide homogeneity region. The values for Hall's coefficient derived by Williams for specimens close to stoichiometric composition are in fairly good agreement with the results of Tsuchida et al. (Ref. 20).

At the present time there are no experimental investigations of the shape

---

* G. I. Kibisov kindly conducted the spectral analysis.

CHEMICAL COMPOSITION AND LATTICE SPACINGS OF ZIRCONIUM CARBIDES

Chemical Composition, Weight %			Phase Composition	Molecular-formula Composition*	Lattice Spacing ±0.0005 Å	X-ray density, gram/cc
Zr	C_{bound}	N				
88,1	11,28	0,020	ZrC	$ZrC_{0,96}$ ($N_{0,002}$)	--	--
--	10,70	0,040	ZrC	$ZrC_{0.91}$ ($N_{0.003}$)	--	--
89,4	10,62	0,050	ZrC	$ZrC_{0,90}$ ($N_{0,004}$)	4,7027	6,508
90,1	10,34	0,065	ZrC	$ZrC_{0,88}$ ($N_{0,005}$)	4,6985	6,489
91,0	10,08	0,033	ZrC	$ZrC_{0.84}$ ($N_{0,002}$)	4,6990	6,468
90,0	9,91	0,040	ZrC	$ZrC_{0.83}$ ($N_{0,003}$)	4,6995	6,449
90,8	9,59	0,050	ZrC	$ZrC_{0,81}$ ($N_{0,004}$)	4,6948	6,442
92,2	8,05	0,047	ZrC	$ZrC_{0,67}$ ($N_{0,003}$)	4,6913	6,359
93,1	7,07	0,086	ZrC	$ZrC_{0,58}$ ($N_{0,006}$)	4,6850	6,303

* Formula composition was calculated on the basis of an analysis for content of bound carbon, as being most accurate.

of the Fermi surface in zirconium monocarbide. Insignificantly small magneto- and piezoresistance effects have been detected in titanium monocarbide, which is similar to ZrC structurally (Ref. 22) and also similar in the nature of the inter-atomic bond (Refs. 17 - 19). This provides a basis for assuming that the Fermi surface in monocarbides of group IV has a nearly spherical shape, while the conductivity electrons may be considered free. In this case the drop in Hall's coefficient in the transition from stoichiometric carbide to carbon-deficient carbides indicates increased concentration of free electrons: $n = \frac{1}{eR}$. This result finds no explanation within the framework of the energy-level diagram of valence electrons in monocarbides of group IV, as proposed in (Refs. 8, 23-25), but is in good agreement with the assumption that some of the metal-carbon valence bonds are disengaged and with the formation of /1441 unshielded metal-metal bonds, when the number of carbon defects increases in monocarbides of the NaCl structural type (Ref. 26). The increase in the concentration of free electrons, as carbon deficiency in zirconium monocarbide grows larger, is probably the reason for the observed decrease in the absolute value of the thermoelectromotive force (Figure 1).

Figure 1 also indicates the dependence of zirconium monocarbide resistance on carbon content. In monocarbides with high carbon content, the value of ρ substantially exceeds the values reported earlier for specimens produced by hot pressing (Refs. 1, 6), or by cold pressing and vacuum sintering from technically pure materials (Ref. 9). It approaches the values reported for pure titanium monocarbide (Refs. 10, 27, 28) and zirconium monocarbide produced

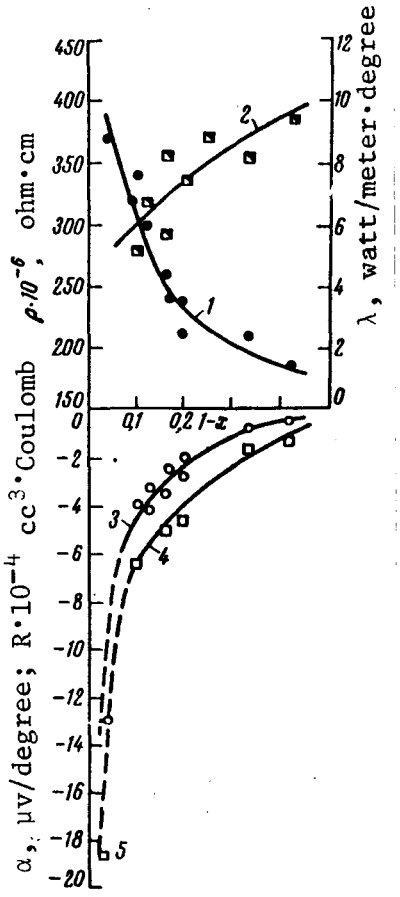

Figure 1

Dependence of Resistivity (ρ), Absolute Thermoelectromotive Force (α), Hall's Coefficient (R), and Thermal Conductivity (λ) of Zirconium Carbide on Content of Bound Carbon:

1 -- ρ, 2 -- λ, 3 -- α, 4 -- R, 5 -- R (findings of Tsuchida et al [Ref. 20])

by precipitation from the gaseous phase* (Ref. 27). The electrical resistance of strongly astoichiometric specimens investigated in the present work do not differ very greatly from the values derived earlier (Ref. 9) for specimens of technical purity. /1442

As may be seen from Figure 1, the electrical resistance of zirconium monocarbide specimens decreases as their carbon content decreases. This agrees with the results obtained for titanium monocarbide (Ref. 10), as well as with the nature of the change in ρ in carbides of technically pure titanium and zirconium, after taking into consideration the contribution made by dispersion of electrons in the carbon vacancies (Ref. 9). The observed decrease in ρ with decrease in carbon content, despite the rise in concentration of carbon vacancies and the decline in strength of the interatomic bond (Ref. 9), indicates the predominant effect of the increase in concentration of conductivity electrons. The reason is probably the same as for the observed increase in thermal conductivity of pure zirconium monocarbide as carbon content decreases (Figure 1), while in specimens of technically pure monocarbide the reduction in carbon content led to reduced thermal conductivity (Ref. 9).

The temperature dependence of resistance and thermoelectromotive force in specimens with differing carbon

* A resistance of about $190 \cdot 10^{-6}$ ohm·cm was found for the specimen $ZrC_{0.96}$ ($N_{0.002}$) produced by precipitation from the gaseous phase. This is approximately half that of the value established in the present work for specimens of similar composition produced by pressing and sintering. The probable reason for this, as in the case of titanium monocarbide (Ref. 10), is the lesser number of microdefects which are not taken into account by the correction (Ref. 15) for macroscopic porosity of sintered specimens.

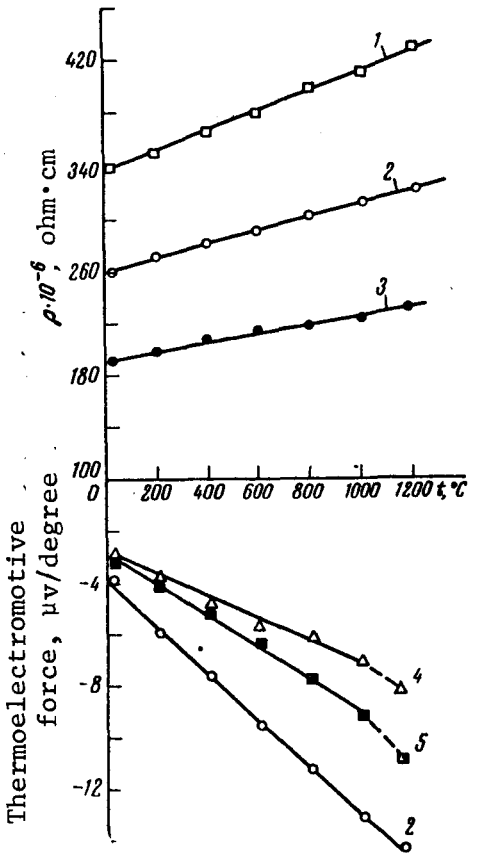

Figure 2

Dependences of Specific Electrical Resistance and Absolute Thermoelectromotive Force of Zirconium Monocarbide Specimens on Temperature and Composition:

1 -- $ZrC_{0.88}(N_{0.005})$,
2 -- $ZrC_{0.86}(N_{0.002})$,
3 -- $ZrC_{0.58}(N_{0.006})$,
4 -- $ZrC_{0.81}(N_{0.004})$,
5 -- $ZrC_{0.836}(N_{0.003})$

contents is shown in Figure 2. Specific electrical resistance and absolute thermoelectromotive force rise linearly with the rise in temperature, while the slope of the straight lines showing the temperature dependences of specific resistance and thermoelectromotive force does not remain constant, i.e., the Matthiessen rule is not fulfilled in the same way as was earlier ascertained (Refs. 10, 19) for the monocarbides of other transition metals of groups IV and V, including technically pure zirconium monocarbide.*

In conformity with (Ref. 19), the slope of the straight lines of ρ and α becomes less as the carbon content drops, despite the increased amplitude of the thermal oscillations of the atoms in the lattice of the more defective monocarbide specimens. This apparently indicates a change in the parameters of the conduction zone in the monocarbide as carbon content changes. In studying the temperature dependences of the thermoelectromotive force and electrical resistance of pure titanium monocarbide with a varying carbon content, it was demonstrated (Ref. 10) that the effective mass of the conduction electrons decreases with a reduction in carbon content. The similar nature of the temperature dependences of ρ and α, established in the present work for zirconium monocarbide, shows that -- with a weakening of the shielding of the bonds between metal atoms by electrons in the directional metal-carbon bonds -- the conduction band, which is basically S-shaped and which is formed by metal-metal bonds, becomes wider (its

* The relative location of the straight lines showing temperature dependence of the zirconium monocarbide specimens differs from the case of technically pure specimens (Ref. 19). In conformity with Figure 1 the straight lines for the specimens richer in carbon are located higher than the corresponding straight lines for specimens with lesser carbon contents.

effective mass drops) as carbon content diminishes (Ref. 26).

Conclusions

A study has been made of specific resistance, absolute thermoelectromotive force, and Hall's coefficient in specimens of zirconium monocarbide synthesized from pure zirconium and carbon under vacuum and having a carbon content from 36 to 48 at. %.

It is shown that the current carriers in zirconium monocarbide are free electrons. With a decrease in the content of the bound carbon there is a drop in electrical resistance, thermoelectromotive force, and Hall's coefficient, and a rise in thermal conductivity in zirconium monocarbide. This /1443 is caused by liberation of some of the valence electrons of zirconium from localized metal-carbon bonds.

As temperature rises, specific resistance and absolute thermoelectromotive force in the zirconium monocarbide specimens rise linearly, while with reduction in carbon content the slope of the straight lines showing temperature dependence of electric resistance and thermoelectromotive force becomes smaller, which has its probable cause in reduction of the effective mass of the conductivity electrons.

REFERENCES

1. Samsonov, G. V. Doklady Akademii Nauk SSSR, 93, 629, 1953.
2. Samsonov, G. V. Tugoplavkiye soyedineniya (Refractory Compounds). Metallurgizdat, Moscow, 1963.
3. Samsonov, G. V., Neshpor, V. S. Inzhenerno-Fizicheskiy Zhurnal, 1, 30, 1958.
4. Bauman, M. Sb. preobrazovaniye tepla i khimicheskoy energii v elektroenergiyu v raketnykh sistemakh (Conversion of Heat and Chemical Energy into Electrical Energy in Rocket Systems) (a collection). Izdatel'stvo Inostrannoy Literatury, Moscow, p. 128, 1963.
5. Samsonov, G. V., Rozinova, N. S. Izvestiya Sektora Fiziko-Khimicheskogo Analiza AN USSR, 27, 126, 1956.
6. Neshpor, V. S. Sb. vysokotemperaturnyye metallokeramicheskiye materialy (High-Temperature Cermet Materials) (a collection). Izdatel'stvo AN Ukrainian SSR, Kiev, p. 46, 1963.
7. Rundle, R. Acta Crystallogr., 1, 180, 1948.
8. Dempsey, E. Phil. Mag., 8, 285, 1963.
9. Neshpor, V. S., Ordan'yan, S. S., Avgustinik, A. I., Khusidman, M. B. Zhurnal Priladnoy Khimii, 37, 2375, 1964.
10. Avgustinik, A. I., Golikova, O. A., Klimashin, G. M., Kozlovskiy, L. V., Neshpor, V. S. Tezisy Nauchno-Teknicheskoy Konferentsii, LTI imeni Lensoveta (Abstracts of the Scientific-Technical Converence, Leningrad Technological Institute imeni Lensovet). Izdatel'stvo "Khimiya", 1965.
11. L'vov, S. N., Nemchenko, V. F., Kosolapova, T. Ya., Samsonov, G. V. Doklady Akademii Nauk SSSR, 157, 408, 1964.

12. Neshpor, V. S., Nemchenko, V. F., L'vov, S. N., Samsonov, G. V. Ukrayins'kyy Fizychnyy Zhurnal, 5, 839, 1960.
13. Avgustinik, A. I., Vigdergauz, V. Sh., Gropyanov, V. M., Drozdetskaya, G. V. Poroshkovaya metallurgiya, No. 6, 11, 1963.
14. Hander, B., Sowden, R. Carbides in Nuclear Energy, London, Vol. 2, p. 680, 1964.
15. Skorokhod, V. V. Powder Metallurgy, 12, 188, 1963.
16. Lorb, A. J. Amer. Ceram. Soc., 37, 96, 1954.
17. Juretschke, H. J. Phys. Chem. Sol., 4, 118, 1958.
18. Bittner, H., Goretzki, H. Mh. Chem., 93, 1000, 1962.
19. Neshpor, V. S. Ayrapetyants, S. V., Ordan'yan, S. S., Avgustinik, A. I. Zhurnal Neorganicheskikh Materialov, 2, 855, 1966.
20. Tsuchida, T., Nakamura, V., Mekata, M., Sakurai, J., Takaki, H. J. Phys. Soc. Japan., 16, 2453, 1961.
21. Williams, W. Phys. Rev., 135, A, 505, 1964.
22. Bokiy, G. B. Vvedeniye v kristallokhimiyu (Introduction to Crystal Chemistry). Izdatel'stvo Mock. Gos. Universiteta, Moscow, 1952.
23. Biltz, H. Z. Phys., 153, 338, 1958.
24. Denker, S. J. Phys. Chem. Sol., 25, 1397, 1964.
25. Ern, V., Switendick, A. Phys. Rev., 137, 11, No. 6A, 1927.
26. Tskhay, V. A., Gel'd, P. V. Fizika Metallov i Metallovedeniye, 16, 495, 1963.
27. Agte, C., Moers, K. Z. Anorgan Allgem. Chem., 198, 233, 1931.
28. Hollander, L. J. Appl. Phys., 32, 996, 1961.

Received
October 6, 1965

Scientific Translation Service
4849 Tocaloma Lane
La Canada, California

(11) 147630
81344

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
Том II 1966 № 8

УДК 546.831'261:541.12.03

А. И. АВГУСТИНИК, О. А. ГОЛИКОВА, Г. М. КЛИМАШИН, В. С. НЕШПОР, С. С. ОРДАНЬЯН, В. А. СНЕТКОВА

ЗАВИСИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРО- И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКАРБИДА ЦИРКОНИЯ ОТ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

Монокарбид циркония является одним из наиболее тугоплавких металлоподобных соединений [1, 2] и представляет интерес в качестве жаропрочного материала [3] и материала для прямых преобразователей тепловой энергии в электрическую [4].

Монокарбид циркония кристаллизуется в структурном типе NaCl с широкой областью гомогенности по углероду [5] и характеризуется, с одной стороны, высокой твердостью и хрупкостью, свойственной ковалентным кристаллам, а с другой стороны, металлической проводимостью [1, 2, 6—8]. Физические свойства чистого карбида циркония, свободного от примесей металлов, кислорода и азота, исследованы недостаточно. В предыдущей работе [9] нами были исследованы электропроводность, теплопроводность и термоэ.д.с. в области гомогенности монокарбида циркония, синтезированного из материалов технической чистоты в условиях технического вакуума 10^{-4} *мм рт. ст.* Последующий анализ показал, что эти образцы содержали около 1,4% примеси азота.

Изучение электрических свойств в области гомогенности карбида титана, синтезированного нами из материалов высокой чистоты [10], показало, что удельное сопротивление близкого к стехиометрии монокарбида намного выше, чем было установлено в предыдущих работах [11, 12], и уменьшается с возрастанием дефицита углерода. Измерение термоэ.д.с. и коэффициентов Холла образцов чистых монокарбидов титана показало существенное возрастание при этом концентрации электронов проводимости, которое превалирует над возрастающим рассеянием электронов на углеродных вакансиях, в результате чего сопротивление с возрастанием дефицита по углероду падает.

В связи с этим в настоящей работе было проведено исследование электросопротивления (ρ), абсолютной термоэ.д.с. (α), коэффициента Холла (R) и теплопроводности (λ) на образцах чистого монокарбида циркония ($ZrC_{0,96}$—$ZrC_{0,58}$) в области гомогенности.

Образцы синтезировались из йодидного циркония (99,85% Zr) и ацетиленовой сажи (содержащей 99,995% C) при температуре 1800° C в вакуумной печи сопротивления (при разрежении $4 \cdot 10^{-6}$ *мм рт. ст.*) с нагревателем из чистого графита, содержащего не более 0,1% примесей и имевшего плотность 2,2 *г/см*^{3}. Образцы спекались в той же печи при температуре 2200° C.

Вследствие отсутствия обычно активирующих спекание металлических примесей [13, 14] образцы с содержанием циркония менее 90% имели высокую пористость (20—30%). При более высоком содержании циркония образцы получались весьма плотными (пористость менее 2%). Влияние пористости на электросопротивление, теплопроводность и коэффициент Холла учитывалось по методам [15—17].

Состав образцов контролировался путем химического, спектрального и рентгеноструктурного анализов. Результаты химического анализа и параметры решетки образцов приведены в таблице. Содержание свободного углерода в образцах не превышало 0,2%. Обращает на себя внимание хорошее совпадение периодов решетки полученных нами образцов монокарбида циркония с различным содержанием углерода с результатами работы [18]. По данным качественного спектрального анализа * образцы содержали ничтожно малые количества примесей Ti, Al и Si и следы Fe, Nb, Ni, Mg, Ca и Hf (общее содержание примесей не более 0,05—0,1%).

О методе измерения электросопротивления, термоэ.д.с. и теплопроводности было сказано ранее [9, 19]. Холловская разность потенциалов измерялась прибором Ф18. Напряженность магнитного поля была 15 000 *эрстед*, ток, пропускаемый через образец, 2—3 *а*.

Химический состав и периоды решетки образцов монокарбидов циркония

Химический состав, вес. %			Фазовый состав	Брутто-формульный состав*	Период решетки, ± 0,0005 Å	Рентгеновская плотность, *г/см*³
Zr	$C_{связ}$	N				
88,1	11,28	0,020	ZrC	$ZrC_{0,96}(N_{0,002})$	—	—
—	10,70	0,040	ZrC	$ZrC_{0,91}(N_{0,003})$	—	—
89,4	10,62	0,050	ZrC	$ZrC_{0,90}(N_{0,004})$	4,7027	6,508
90,1	10,34	0,065	ZrC	$ZrC_{0,88}(N_{0,005})$	4,6985	6,489
91,0	10,08	0,033	ZrC	$ZrC_{0,84}(N_{0,002})$	4,6990	6,468
90,0	9,91	0,040	ZrC	$ZrC_{0,83}(N_{0,003})$	4,6995	6,449
90,8	9,59	0,050	ZrC	$ZrC_{0,81}(N_{0,004})$	4,6948	6,442
92,2	8,05	0,047	ZrC	$ZrC_{0,67}(N_{0,003})$	4,6913	6,359
93,1	7,07	0,086	ZrC	$ZrC_{0,58}(N_{0,006})$	4,6850	6,303

* Формульный состав рассчитывался на основании анализа на содержание связанного углерода, как наиболее точного.

Коэффициент Холла и термоэ.д.с. всех образцов имеют отрицательный знак, что указывает на преимущественно электронную проводимость монокарбида циркония. Как можно видеть из рис. 1, коэффициент Холла по абсолютной величине уменьшается с возрастанием дефицита по углероду. Качественно аналогичные результаты были получены нами [10] и авторами [11] для образцов монокарбида титана с переменным содержанием углерода в противоположность данным автора [21], не обнаружившего изменения коэффициента Холла в области гомогенности монокарбида титана. Полученные в данной работе значения коэффициентов Холла для образцов, близких к стехиометрическому составу, неплохо согласуются с результатами работы [20].

Экспериментальные исследования формы поверхности Ферми в монокарбиде циркония в настоящее время отсутствуют. Для близкого к ZrC по структуре [22] и характеру межатомной связи [17—19] монокарбида титана обнаружены ничтожно малые эффекты магнето- и пьезосопротивления, что дает основание полагать, что поверхность Ферми у монокарбидов элементов IV группы имеет форму, близкую к сферической, а электроны проводимости считать свободными. В этом случае уменьшение коэффициента Холла при переходе от стехиометрического к дефектным по углероду карбидам указывает на увеличение концентрации свободных электронов: $n = \frac{1}{eR}$. Этот результат не находит объяснения в рамках схемы энергетических уровней валентных электронов в монокарбидах IV группы, предложенных в [8, 23—25], но хорошо согласуется с предположением об освобождении части валентных связей металл — углерод и возникновением неэкранированных связей металл — металл при возраста-

* Спектральный анализ любезно произведен Г. И. Кибисовым.

ния числа дефектов по углероду в монокарбидах со структурой типа NaCl [26]. Увеличение концентрации свободных электронов с увеличением углеродного дефицита в монокарбиде циркония, вероятно, является причиной наблюдаемого уменьшения абсолютного значения термоэ.д.с. (рис. 1).

На рис. 1 показана также зависимость удельного сопротивления монокарбида циркония от содержания углерода. Для монокарбидов с высоким

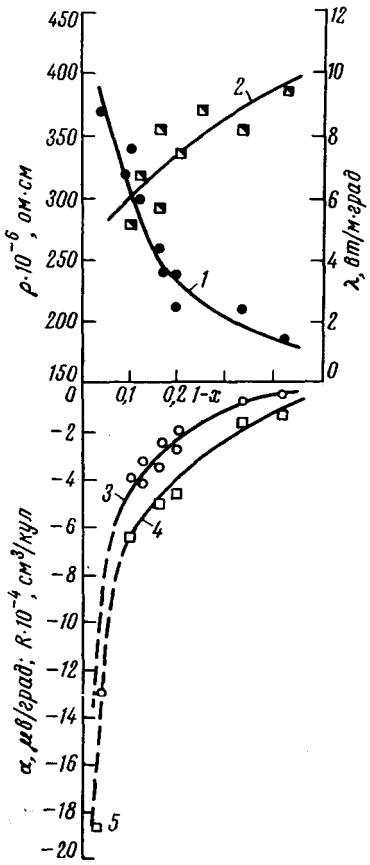

Рис. 1

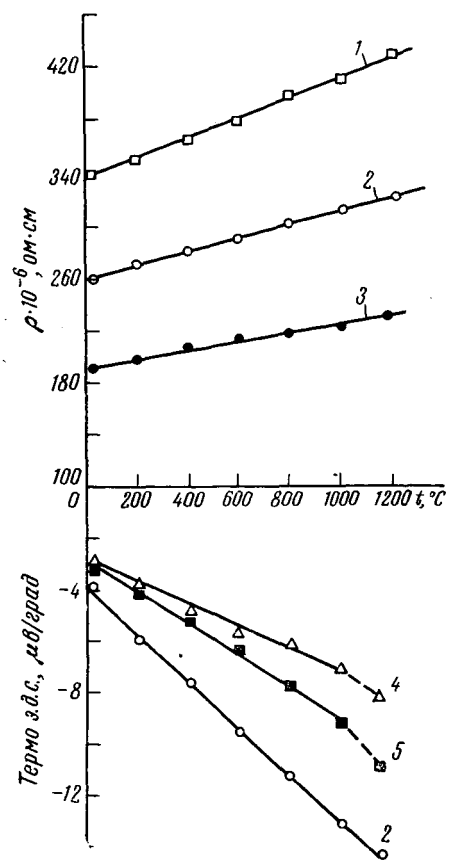

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления (ρ), абсолютной термоэ.д.с. (α), коэффициента Холла (*R*) и теплопроводности (λ) монокарбида циркония от содержания связанного углерода:

1 — ρ, *2* — λ, *3* — α, *4* — *R*, *5* — *R*, по данным работы [20]

Рис. 2. Зависимости удельного электросопротивления и абсолютной термоэ.д.с. образцов монокарбида циркония от температуры и состава:

1 — $ZrC_{0,88}(N_{0,005})$, *2* — $ZrC_{0,86}(N_{0,002})$, *3* — $ZrC_{0,58}(N_{0,006})$, *4* — $ZrC_{0,81}(N_{0,004})$, *5* — $ZrC_{0,836}(N_{0,008})$

содержанием углерода ρ значительно превышает величины, сообщавшиеся ранее для образцов, полученных горячим прессованием [1, 6] или холодным прессованием и вакуумным спеканием из материалов технической чистоты [9], и приближаются к значениям, сообщавшимся для чистого монокарбида титана [10, 27, 28] и монокарбида циркония, полученного осаждением из газовой фазы * [27]. Электросопротивление сильно несте-

* На образце $ZrC_{0,96}(N_{0,002})$, полученном осаждением из газовой фазы, установлено удельное сопротивление $\sim 190 \cdot 10^{-6}$ *ом·см*, что приблизительно вдвое меньше значения, установленного в настоящей работе на образцах, близких по составу, полученных путем прессования и спекания. Это, вероятно, обусловлено, как и в случае монокарбида титана [10], меньшим количеством микродефектов, не учитываемых поправкой [15] на макроскопическую пористость спеченных образцов.

хиометрических образцов, исследованных в настоящей работе, не очень сильно отличается от величин, полученных ранее [9] для образцов технической чистоты.

Как можно видеть на рис. 1, электросопротивление образцов монокарбида циркония убывает с уменьшением содержания в них углерода, что согласуется с результатами, полученными для монокарбида титана [10], а также с характером изменения ρ монокарбидов технически чистых титана и циркония после учета вклада рассеяния электронов на углеродных вакансиях [9]. Наблюдаемое уменьшение ρ с уменьшением содержания углерода, несмотря на увеличение концентрации углеродных вакансий и уменьшение прочности межатомной связи [9], свидетельствует о преобладающем влиянии возрастания концентрации электронов проводимости. Вероятно, этой же причиной обусловлено наблюдаемое возрастание теплопроводности чистого монокарбида циркония при уменьшении содержания углерода (рис. 1), в то время как на образцах технически чистого монокарбида уменьшение содержания углерода приводило к уменьшению теплопроводности [9].

Температурная зависимость удельного сопротивления и термоэ.д.с. образцов с различным содержанием углерода показана на рис. 2. Удельное электросопротивление и абсолютная термоэ.д.с. линейно возрастают с повышением температуры, причем с изменением содержания углерода наклон прямых температурных зависимостей удельного сопротивления и термоэ.д.с. не остается постоянным, т. е. правило Матиссена не выполняется так же, как это было установлено ранее [10, 19] для монокарбидов других переходных металлов IV и V групп, включая технически чистый монокарбид циркония *.

В соответствии с [19] при уменьшении содержания углерода угол наклона прямых ρ и α уменьшается, несмотря на увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов в решетке более дефектных образцов монокарбида. Это, по-видимому, указывает на изменение параметров зоны проводимости в монокарбиде при изменении содержания углерода. При изучении температурных зависимостей термоэ.д.с. и электросопротивления чистого монокарбида титана с различным содержанием углерода было показано [10], что эффективная масса электронов проводимости уменьшается с понижением содержания углерода. Совершенно аналогичный характер температурных зависимостей ρ и α, установленный в настоящей работе для монокарбида циркония, показывает, что с ослаблением экранирования связей между атомами металла электронами, занятыми в направленных связях металл — углерод, с уменьшением содержания последнего [26] полоса проводимости, имеющая в основном S-образный характер и формируемая связями металл — металл, становится более широкой (эффективная масса падает).

ВЫВОДЫ

Изучены удельное сопротивление, абсолютная термоэ.д.с., теплопроводность и коэффициент Холла образцов монокарбида циркония с содержанием углерода от 36 до 48 ат.%, синтезированных из чистых циркония и углерода в глубоком вакууме.

Показано, что носителями тока в монокарбиде циркония являются свободные электроны. С уменьшением содержания связанного углерода наблюдается уменьшение электросопротивления, термоэ.д.с. и коэффициента Холла и возрастание теплопроводности монокарбида циркония. Это

* Относительное расположение прямых температурной зависимости электросопротивления образцов монокарбида циркония иное, чем в случае технически чистых образцов [19]: в соответствии с рис. 1, прямые для более богатых углеродом образцов располагаются выше соответствующих прямых для образцов с меньшим содержанием углерода.

обусловлено освобождением части валентных электронов циркония из локализованных связей металл — углерод.

С повышением температуры удельное сопротивление и абсолютная термоэ.д.с. образцов монокарбида циркония линейно возрастают, причем с уменьшением содержания углерода наклон прямых температурной зависимости электросопротивления и термоэ.д.с. уменьшается, что, вероятно, обусловлено уменьшением эффективной массы электронов проводимости.

Литература

1. Г. В. Самсонов. Докл. АН СССР **93**, 629 (1953).
2. Г. В. Самсонов. Тугоплавкие соединения. Металлургиздат, М., 1963.
3. Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор. Инженерно-физический ж. **1**, 30 (1958).
4. М. Бауман. Сб. Преобразование тепла и химической энергии в электроэнергию в ракетных системах. Изд. иностр. лит., М., 1963, стр. 128.
5. Г. В. Самсонов, Н. С. Розинова. Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР **27**, 126 (1956).
6. В. С. Нешпор. Сб. Высокотемпературные металлокерамические материалы. Изд. АН УССР, Киев, 1963, стр. 46.
7. R. Rundle. Acta crystallogr. **1**, 180 (1948).
8. E. Dempsy. Phil. Mag. **8**, 285 (1963).
9. В. С. Нешпор, С. С. Орданьян, А. И. Августиник, М. Б. Хусидман, Ж. прикл. химии **37**, 2375 (1964).
10. А. И. Августиник, О. А. Голикова, Г. М. Климашин, Л. В. Козловский, В. С. Нешпор. Тезисы научно-техн. конференции, ЛТИ им. Ленсовета, Изд. «Химия», 1965.
11. С. Н. Львов, В. Ф. Немченко, Т. Я. Косолапова, Г. В. Самсонов. Докл. АН СССР **157**, 408 (1964).
12. В. С. Нешпор, В. Ф. Немченко, С. Н. Львов, Г. В. Самсонов. Укр. физ. ж. **5**, 839 (1960).
13. А. И. Августиник, В. Ш. Вигдергауз, В. М. Гропянов, Г. В. Дроздецкая. Порошковая металлургия № 6, 11 (1963).
14. B. Hander, R. Sowden. Carbides in Nuclear Energy. vol. **2**, London, 1964, p. 680.
15. V. V. Skorokhod. Powder Metallurgy **12**, 188 (1963).
16. A. Lorb. J. Amer. Ceram. Soc. **37**, 96 (1954).
17. H. Juretschke. J. Phys. Chem. Sol. **4**, 118 (1958).
18. H. Bittner, H. Goretzki. Mh. Chem. **93**, 1000 (1962).
19. В. С. Нешпор, С. В. Айрапетянц, С. С. Орданьян, А. И. Августиник. Ж. неорган. материалы **2**, 855 (1966).
20. T. Tsuchida, V. Nakamura, M. Mekata, J. Sakurai, H. Takaki. J. Phys. Soc. Japan. **16**, 2453 (1961).
21. W. Williams. Phys. Rev. **135**, A, 505 (1964).
22. Г. Б. Бокий. Введение в кристаллохимию. Изд. Моск. гос. ун-та, М., 1952.
23. H. Biltz. Z. Phys. **153**, 338 (1958).
24. S. Denker. J. Phys. Chem. Sol. **25**, 1397 (1964).
25. V. Ern, A. Switendick. Phys. Rev. **137**, **11**, № 6A, (1927).
26. В. А. Цхай, П. В. Гельд. Физ. металлов и металловедение **16**, 495 (1963).
27. C. Agte, K. Moers. Z. anorgan allgem. Chem. **198**, 233 (1931).
28. L. Hollander. J. Appl. Phys. **32**, 996 (1961).

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Институт полупроводников Академии наук СССР

Поступила 6 октября 1965 г.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Том II 1966 № 8

УДК 546.881'681+546.881'28

Е. М. САВИЦКИЙ, В. В. БАРОН, Ю. В. ЕФИМОВ

СИСТЕМА V_3Si — V_3Ga

Одной из задач металловедения сверхпроводников является поиск новых сплавов и соединений с высокими сверхпроводящими характеристиками. В этом отношении, видимо, могло бы быть перспективным исследование сплавов соединений V_3Si и V_3Ga, обладающих самыми высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние ($T_к$) среди известных соединений ванадия со структурой типа Cr_3Si [1, 2]. По величине $T_к$ соединения V_3Si (17,1° К [3, 4]) и V_3Ga (16,5° К [5]) уступают только соединениям Nb_3Sn и Nb_3Al. Имеющиеся литературные данные о $T_к$ сплавов $V_3(Si, Ga)$ противоречивы. Так, $T_к$ сплава состава приблизительно $V_3(Si_{0,5}, Ga_{0,5})$ находится в пределах 8,9 — 11,9° К [2]. Двухкомпонентные диффузионные слои Si и Ga на ванадиевой проволоке, полученные выдержкой в течение 8 *ч* в атмосфере паров этих элементов при температурах 700 — 1150° С, показали также более низкие критические температуры (~15° К), чем $T_к$ сравнимых однокомпонентных диффузионных слоев Si на ванадии [6]. В то же время, согласно [7], на металлокерамических образцах V_3Si с присадками галлия наблюдается некоторое повышение $T_к$ при введении 10 ат.% добавки.

Соединения V_3Si и V_3Ga гомогенны в некоторых областях концентраций. При увеличении содержания элемента В-подгруппы периодической системы период решетки *a* соединения V_3Si в пределах области гомогенности изменяется от 4,727 до 4,725 Å [8], а соединения V_3Ga — от 4,814 до 4,822 Å [9]. Уже известно, что между соединениями V_3Si и V_3Ga при 1000° С образуется непрерывный ряд твердых растворов [10]. Период решетки твердого раствора при 1000° С изменяется от $a = 4,731$ Å для сплава $V_3Si_{0,9}Ga_{0,1}$ до $a = 4,808$ Å для сплава $V_3Si_{0,1}Ga_{0,9}$ [10]. Никаких других данных о строении и свойствах сплавов системы V — Si — Ga в литературе не опубликовано.

Целью настоящей работы было исследование температуры перехода в сверхпроводящее состояние и структуры сплавов системы V_3Si — V_3Ga.

Исходными материалами служили: карботермический ванадий (99,8%), кремний чистотой 99,8% и галлий чистотой 99,99%. Сплавы выплавлялись в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного гелия при давлении 0,9 *атм*. Шихтовка сплавов велась с учетом испарения кремния и галлия во время плавки. Составы выплавленных сплавов по шихте и по контрольному химическому анализу приведены в таблице. Содержание углерода в сплавах не превышало 0,2 вес.%, кислорода — 0,3 вес.%, азота — 0,05 вес.%, металлических примесей в сумме — 0,1 вес.%. Гомогенизирующий отжиг сплавов проводился при 800° С в течение 2500 *ч* в кварцевых эвакуированных ампулах. Методика исследования сплавов подобна методике, примененной в работе [4, 8, 9]. Структура литых и отожженных сплавов исследовалась методами микроскопического и рентгеновского анализов *. Микротвердость фаз сплавов измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 *г*. Измерения температуры перехода сплавов в сверхпроводящее состояние производились по изменению магнитной проницаемости на установке, изготовленной в Институте металлургии им. А. А. Байкова. $T_к$ сплавов измерялась при температурах выше 4,2° К.

* Авторы выражают благодарность Е. И. Гладышевскому (Львовский гос. ун-т им. И. Франко) за проведение рентгеновского анализа сплавов.