

Следует особо отметить, что углеродные пленки с удельным сопротивлением более  $10^6$  Ом·см имеют алмазоподобную структуру с преобладанием кластеров  $sp^3$ -связанного углерода и могут рассматриваться в качестве перспективных диэлектрических защитных покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Robertson J. // Prog. Solid State Chem. 1991. Vol. 21. P.199–333.
2. Robertson J. // Mater. Sci. Eng. 2002. Vol. R37. P.129–281.
3. Bonelli M., Ferrari A.C. et al. // Europ. Phys. J. B. 2002. Vol. 25. P.269–280.
4. Lade R.J., Claeysens F. et al. // Appl. Phys. A. 1999. Vol. 69. P.935–939.
5. Chhowalla M., Robertson J. et al. // J.Appl.Phys. 1997. Vol. 81. P.139–145.

### СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБОНИТРИДА ТИТАНА

Г. К. Zubovich<sup>1</sup>, В. С. Urbanovich<sup>1</sup>, И. А. Викторov<sup>1</sup>,  
B. Krolchka<sup>2</sup>, L. Jaworska<sup>2</sup>, P. Klimczyk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

<sup>2</sup>The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Cracow

#### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что многие тугоплавкие соединения обладают высокими электрофизическими свойствами, а также высокими термостойкостью и термоэмиссионными свойствами. Совокупность этих свойств открывает возможность их использования в качестве нагревателей для электропечей, термоэлектродов высокотемпературных термогенераторов, катодов мощных устройств современной электроники (циклотронов, синхрофазотронов, электронных пушек), а также для установок по преобразованию тепловой энергии в электрическую [1].

К числу таких тугоплавких соединений может быть отнесен карбонитрид титана, интерес к изучению которого обусловлен сочетанием высоких электрофизических и физико-механических характеристик, определяющих перспективу его применения в экстремальных условиях, и возможностью варьирования этими свойствами за счет изменения его стехиометрического состава и микроструктуры [2–10].

Большинство работ по изучению свойств карбонитрида титана выполнено на образцах с микрокристаллической структурой. Однако в последнее время значительно возрос интерес к исследованию условий получения и свойств нанокристаллических тугоплавких материалов, в том числе и системы Ti-C-N [11]. Такие материалы обладают более высокими физико-механическими свойствами. Электрофизические свойства нанокристаллического карбонитрида титана не изучены.

В данной работе приводится анализ результатов исследования микроструктуры и электрического сопротивления нанокристаллического карбонитрида титана в зависимости от условий спекания под высоким давлением.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного использовался нанопорошок карбонитрида титана с удельной поверхностью  $24,7 \text{ м}^2/\text{г}$  и размером частиц  $\bar{d}_c \sim 50 \text{ нм}$ , полученный методом плазмохимического синтеза, производства АО Neomat Co (Латвия). Он содержал 9,7 масс. % азота и 9,5 масс. % углерода.

Исходные заготовки диаметром 11 мм и высотой 5 мм, спрессованные при давлении 500 МПа, подвергались воздействию высоких давлений до 4 ГПа и температур до  $1700^\circ\text{C}$  в устройстве высокого давления типа наковальни с углублениями [12] на прессовой установке ДО137А усилием 5 МН. В качестве среды, передающей давление, использовался литографский камень со связкой из бакелитового лака.

Рентгеноструктурный анализ образцов TiCN проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0 в монохроматизированном  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении. Для анализа микроструктуры полученных образцов использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM6460LV, оснащенный анализатором IХRF для определения химического состава материала.

Плотность компактов из нанопорошка карбонитрида титана после термобарической обработки определялась методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде.

Измерение электрического сопротивления нанокристаллического карбонитрида титана проводилось на переменном токе методом, предложенным Ван дер Пау в работе [13]. Данный метод применим для однородных по объему плоских образцов неправильной формы, имеющих четыре точечных омических контакта, расположенных по периметру его боковой поверхности.

Принципиальная схема измерительной ячейки представлена на рис. 1. Через контакты 1 и 2 пропускается ток  $I_{12}$ , а разность потенциалов  $U_{34}$  измеряется между контактами 3 и 4 (рис. 1, а). Тогда величина сопротивления  $R_{12,34} = U_{34} / I_{12}$  (индексы соответствуют номерам контактов). Аналогично для других пар контактов (рис. 1, б)  $R_{23,41} = U_{41} / I_{23}$ .

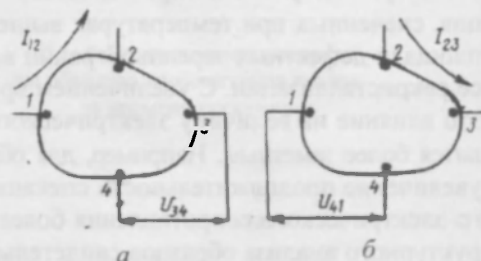


Рис. 1. Схема измерения электрического сопротивления для образцов произвольной формы по методу Ван дер Пау: а – измерение  $R_{12,34}$ ; б – измерение  $R_{23,41}$

Удельное электрическое сопротивление  $\rho$  определяется по формуле [14]

$$\rho = [\pi d (R_{12,34} + R_{23,41}) / 2 \ln 2] f(R_{12,34} / R_{13,24}),$$

где  $f(R_{12,34} / R_{23,41})$  – поправочный коэффициент, учитывающий отличие сопротивлений  $R_{12,34}$  и  $R_{23,41}$ . Для значений аргумента, близких к единице, функция  $f$  может быть представлена в виде

$$f(R_{12,34} / R_{23,41}) = 1 - 0,5 \ln 2 [(R_{12,34} - R_{23,41}) / (R_{12,34} + R_{23,41})]^2.$$

Для измерения электрического сопротивления использовался низкочастотный генератор сигналов ГЗ-109 и селективный микровольтметр В6-9. Относительная погрешность измерений не превышала 5–7 %.

Исследовалось влияние температуры и времени спекания образцов нанокристаллического карбонитрида титана на величину их удельного электрического сопротивления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

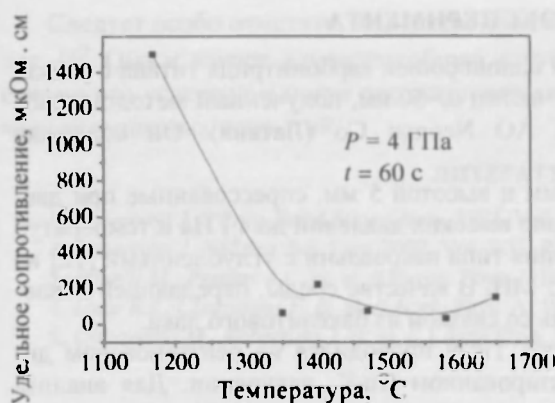


Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления образцов карбонитрида титана от температуры спекания (давление 4 ГПа, время 60 с)

Результаты исследований удельного электрического сопротивления образцов карбонитрида титана, полученных при давлении 4 ГПа, в зависимости от времени и температуры спекания в интервале 1170–1700 °C представлены на рис. 2–4. В таблице показано изменение удельного электрического сопротивления образцов карбонитрида титана от времени спекания при температурах 1400 и 1650 °C.

Как видно из рис. 2, с увеличением температуры спекания карбонитрида титана до 1400 °C происходит

резкое уменьшение удельного электрического сопротивления образцов. Для этой области температур характерно интенсивное уплотнение нанопорошка за счет ликвидации пространственных дефектов – зернограницных пустот, поэтому вполне закономерно возрастание проводимости материала. Увеличение сопротивления образцов, спеченных при температурах выше 1600 °C, может быть связано с увеличением площади дефектных зеренных границ вследствие зарождения новых зерен в процессе рекристаллизации. С увеличением времени спекания при указанных температурах это влияние на величину электрического сопротивления карбонитрида титана становится более заметным. Например, для образцов, полученных при температуре 1650 °C, увеличение продолжительности спекания от 120 до 180 с приводит к росту удельного электрического сопротивления более чем в 6 раз. Однако результаты рентгеноструктурного анализа образцов свидетельствуют, что размеры областей когерентного рассеяния увеличиваются незначительно (до 30–35 нм). При этом величины плотности дислокаций и микродеформаций снижается соответственно до  $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$ . Увеличение электрического сопротивления карбонитрида титана с ростом температуры и

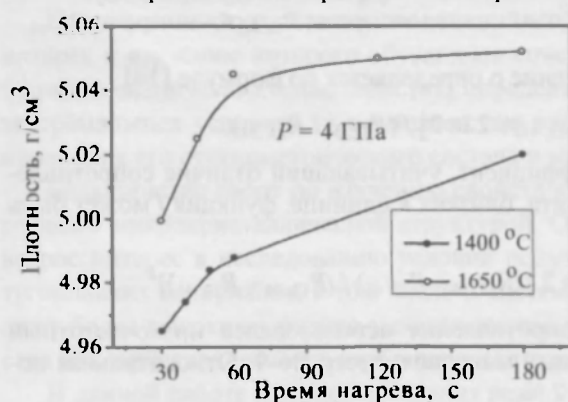
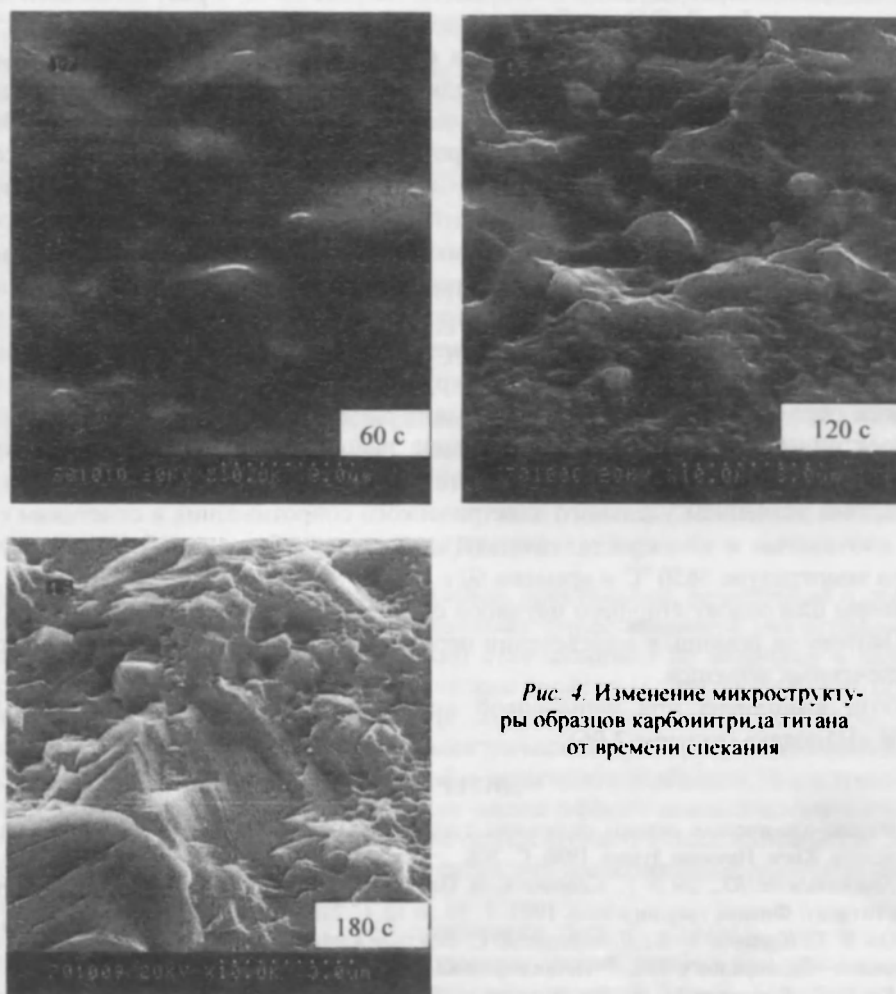


Рис. 3. Зависимость плотности образцов TiCN от времени спекания

времени спекания может быть обусловлено и изменением стехиометрического состава за счет увеличения количества вакансий в азотной подрешетке, как это наблюдалось для нитрида титана в [15].

Зависимость плотности образцов карбонитрида титана от времени спекания для двух значений температур нагрева 1400 и 1650 °C показана на рис. 3. Видно, что процесс уплотнения включает две стадии. На первой стадии (20–60 с) скорость уплотнения намного выше, чем на второй стадии



*Рис. 4. Изменение микроструктуры образцов карбонитрида титана от времени спекания*

**Изменение удельного электрического сопротивления карбонитрида титана, спеченного при давлении 4 ГПа и температурах 1400 и 1650 °С, от времени спекания**

| № образца | Температура спекания, °С | Время спекания, с | Удельное электрическое сопротивление, мкОм·см |
|-----------|--------------------------|-------------------|-----------------------------------------------|
| 1         | 1400                     | 30                | 54                                            |
| 2         | 1400                     | 60                | 220                                           |
| 3         | 1400                     | 180               | 31                                            |
| 4         | 1650                     | 60                | 150                                           |
| 5         | 1650                     | 120               | 160                                           |
| 6         | 1650                     | 180               | 950                                           |

(60–180 с). При температуре 1400 °С и времени нагрева до 60 с рост плотности материала сопровождается увеличением микродеформаций и плотности дислокаций. Поэтому при указанных параметрах спекания наблюдается небольшой рост удельного электрического сопротивления карбонитрида титана. При более длительной выдержке вследствие отжига дефектов дальнейший рост плотности материала сопровождается уменьшением его электрического сопротивления (см. табл.). Для более высокой температуры спекания (1650 °С) возрастание плотности материала при увеличении выдержки до 120 с сопровождается незначительным изменением его удельного электрического сопротивления от 150 до 160 мкОм·см. При увеличении времени спекания до 180 с происходит огрубление зеренной структуры вследствие рекристаллизации (рис. 4) и наблюдается рост удельного электрического сопротивления. При этом размер областей когерентного рассеяния возрастает от 25–27 до 30–35 нм. В нанокристаллической структуре присутствуют крупнозернистые включения (см. рис. 4).

Таким образом, проведенные исследования плотности, микроструктуры и удельного электрического сопротивления образцов нанокристаллического карбонитрида титана, спеченного при давлении 4 ГПа и температурах 1170–1650 °С, показали, что наименьшим значением удельного электрического сопротивления в сочетании с высокой плотностью и нанокристаллической структурой обладают образцы, полученные при температуре 1650 °С и времени 60 с.

Авторы благодарят старшего научного сотрудника, кандидата технических наук Г. П. Окатову за помощь в определении параметров тонкой кристаллической структуры спеченных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант Т05К-135) и ГКПНИ «Нанотех» (задание 2.06).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические основы получения тугоплавких сверхтвердых материалов / под ред. П. С. Кислого. Киев: Наукова думка. 1986. С. 208.
2. Ташметов М. Ю., Эм В. Т., Савенко Б. Н. Влияние металлоида на структуры упорядочения карбида титана // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 12. С. 2207–2209.
3. Эм В. Т., Каримов И. Е., Латергаус И. С. Влияние азота на характеристики фазового перехода порядок – беспорядок в  $TiC_x$  // Металлофизика. 1987. Т. 9. № 4. С. 113.
4. Em V. T., Tashmetov M. Yu. The structure of the ordered phase in rocksalt type titanium carbide, carbidenitrid and carbidehydride. // Physica status solidi (b). 1996. Vol. 198. № 2. P. 572–575.
5. Гусев А. И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. – М.: Изд-во «Физ.-мат.», 2007. С. 165–182.
6. Хаенко В. Б. Упорядочение в кубических карбидах и нитридах переходных металлов IV и V групп // Неорганические материалы. 1979. № 11. С. 1952–1960.
7. Митрофанов Б. В., Плаксин Е. К., Швейкин Г. П., Любимов В. Д. Синтез и некоторые физико-химические свойства керметов на основе карбонитрида титана // Неорганические материалы. 1974. Т. 10. № 6. С. 1001–1005.
8. Богомолов Г. Д., Швейкин Г. П., Алямовский С. И. и др. Физико-химические свойства оксинитридов и карбонитридов титана // Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 1. С. 67.
9. Власов В. А., Каримов И. Е., Кустова Л. В. Фазовый переход порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде титана // Неорганические материалы. 1986. № 2. С. 231–233.
10. Борухович А. С., Дубровская Л. Б., Матвеев И. И., Орданьян С. С. Кинетические характеристики твердых растворов  $NiC_xN_{1-x}$  и  $Zr_xNb_{1-x}C$ . // Неорганические материалы. 1973. Т. 9. № 5. С. 791–795.
11. Быков А. И., Тимофеева И. И., Ключков Л. А. и др. Получение и особенности структуры нанокмполитов систем Ti-N-B, Ti-N-C // Порошковая металлургия. 2008. № 1/2. С. 62–72.

12. Мазуренко А. М., Урбанович В. С., Кучинский В. М. Устройство высокого давления для спекания керамики на основе тугоплавких соединений // Вестн АНБ. Сер. физ.-техн. наук. 1994. № 1. С. 42–45.
13. Van der Pauw L.J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. // Philips Res. Repts. 1958. Vol. 13. № 1. P. 1–9.
14. Кунис Е. В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. – М.: Радио и связь, 1996. С. 16–18.
15. Кислый П. С., Кузенкова М. А. Спекание тугоплавких соединений. Киев: Наукова думка, 1980. 168 с.

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В МАНГАНИТАХ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

В. А. Доросинец, С. Д. Шварков

*Белорусский государственный университет, [dorosinets@bsu.by](mailto:dorosinets@bsu.by)*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Сильное взаимодействие между зарядовой, орбитальной, решеточной и спиновой степенями свободы в манганитах обуславливает существование в них огромного количества разнообразных фаз, кардинально отличающихся по величине и характеру электропроводности, магнитным и оптическим свойствам. Эта особенность обуславливает перспективность манганитов для создания элементов магниторезистивной памяти, магнитооптических и магнитоэлектрических приборов, компонентов оптических датчиков в далекой инфракрасной и терагерцовой области. В настоящее время наибольшее практическое применение нашел эффект колоссального магнитосопротивления (КМС), наблюдающийся для определенного класса манганитов. Эффект КМС состоит в изменении в десятки и сотни раз сопротивления образцов при приложении магнитного поля.

Манганиты представляют собой соединения типа  $T_{1-x}D_x\text{MnO}_3$ , где  $T$  – трехвалентный редкоземельный элемент (как правило, лантан, ниобий или празеодимий), а  $D$  – двухвалентный щелочной металл (кальций, стронций, барий). Манганиты имеют перовскитоподобную структуру кристаллической решетки, в которой каждый ион марганца окружен октаэдром из атомов кислорода [1].

В данной работе нами исследовались пленки манганитов состава  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенные на подложке  $\text{SrTiO}_3$ . Такое соотношение атомов лантана и кальция обеспечивает наиболее высокую температуру проявления эффекта КМС.

Электрические свойства манганитов тесно связаны с характером магнитного упорядочения в них. В настоящее время существуют предположения, что основным явлением, вызывающим эффект КМС, является фазовый распад, приводящий к образованию и сосуществованию кластеров с ферромагнитным, антиферромагнитным и парамагнитным типами магнитного упорядочения [2]. Данный процесс должен зависеть от наличия дефектов и механических деформаций.

Целью данной работы является экспериментальное исследование влияния механических напряжений, вызванных рассогласованием постоянных кристаллических решеток пленки и подложки, на электропроводность пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  и моделирование процессов магнитного упорядочения и результирующей перколяционной проводимости.