

УДК 539.264; 538.935

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-4-72–78

Н.В. Офицерова, А.Т. Кадырбардыев

Особенности структуры и свойств керамики в системе SiC–NbC

Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; kalinof2002@mail.ru

Карбиды переходных металлов представляют собой интересные материалы с особым сочетанием свойств. Исследованы изменения параметров решетки керамики из карбида кремния с добавками NbC, спеченной при различных температурах методом рентгеновской дифрактометрии, и их влияние на некоторые свойства. Установлено, что при изменении содержания карбида ниобия в керамике изменяются и параметр «а», и параметр «с». Параметр «а» изменяется незначительно, и его значение зависит от температуры спекания. В свою очередь параметр «с» для низкотемпературной керамики несколько уменьшается, а для высокотемпературной керамики, наоборот, увеличивается особенно сильно при содержании карбида ниобия ~ 90 %. С увеличением содержания NbC параметр «а» увеличивается, то есть атомы ниобия, замещающие кремний, растягивают элементарную ячейку. Параметр «с» в свою очередь резко возрастает при тех же составах. Поскольку NbC имеет кубическую решетку, логично предположить, что структура твердых растворов изменяется и кубическая решетка стабилизируется.

В результате изменяются величина удельного сопротивления и ВАХ (вольт-амперные характеристики) исследуемых образцов. При увеличении содержания NbC в твердом растворе удельное сопротивление проходит через максимум при ~ 30 %. Это явление характерно для образования неупорядоченных металлических сплавов. Даже небольшое количество карбида ниобия (~ 1 % NbC) приводит к значительному увеличению тока через образец и качественно изменяет общий вид ВАХ: обратный ток уменьшается, обратная ветвь сглаживается и выпрямляющие свойства твердого раствора проявляются более четко. Предполагается образование твердого раствора с изменением структуры при более высокой температуре спекания.

Ключевые слова: керамика, карбид кремния, структура, параметр решетки, карбид ниобия, удельное сопротивление.

Развитие электронной техники невозможно представить без получения новых материалов с улучшенными свойствами. Карбиды переходных металлов являются интересными материалами с особой комбинацией свойств: высокая температура плавления, высокая твердость, высокие тепло- и электропроводность и относительно низкая стоимость [1–3]. В отличие от других карбидов переходных металлов технологическое использование NbC в течение долгого времени игнорировалось. Некоторые авторы [1] связывают это с плохой спекаемостью NbC, что может быть преодолено с помощью современных методов спекания, таких, как искровое плазменное спекание (SPS), горячее прессование и т. д.

Карбид кремния известен уникальными свойствами: высокой термической, химической и радиационной стойкостью и механической твердостью. Возможность образования твердых растворов в этой системе позволяет получать материалы с абсолютно новыми свойствами. Именно это и вызывает научный интерес у исследователей [4–11].

Известно, что химическая связь в карбидах переходных металлов имеет сложную структуру с ковалентной, металлической и ионной природой. Для карбида кремния характерна ковалентная связь с долей ионности 10–12 %. Металлоподобные карбиды по-

строены как фазы внедрения атомов углерода в поры кристаллических решеток переходных металлов. Исходя из этого можно предположить, что при образовании твердых растворов в системе SiC–NbC будет происходить замещение атомов кремния ниобием, которое определит свойства будущих соединений.

В настоящее время известно несколько методов получения твердых растворов в системе SiC–NbC [9]. В частности, керамику SiC–NbC получали спеканием порошка карбида кремния, в котором содержание частиц NbC варьировалось в пределах 0–100 %. Рассмотренные образцы спекали в атмосфере Ar при температурах 1900 и 2200 °C в течение 1 часа.

Структурное исследование керамики SiC–NbC осуществлялось методом рентгеновской дифрактометрии [11]. Фазовый анализ (погрешность 6 %, в определении параметров $\pm 0,0005$ Å) позволил установить, что на рентгенограммах, снятых в интервале $2\theta = 16^\circ - 42^\circ$ наблюдался весь спектр линий, принадлежащих как SiC, так и NbC. При этом линий, свидетельствующих об образовании промежуточных соединений типа $\text{NbCSi}_4\text{C}-(\text{Nb}_3\text{Si})_4\text{C}$, NbSi_2 , Si_3Nb_5 , не обнаружено.

Карбид кремния имеет преимущественно гексагональную структуру, в которой элементарная ячейка имеет два параметра: «а» – ребро шестиугольного основания и «с» – высота ячейки. Определялись именно изменения этих параметров элементарной ячейки SiC при введении карбида ниобия. Рентгеновские исследования позволяют выявить весьма разнообразные искажения кристаллической решетки. Предполагается, что структурные изменения связаны с одномерным разупорядочением в SiC. Так как для карбида кремния характерно такое явление, как политипизм, предполагается, что происходит разупорядочение плотно упакованных слоев SiC (без нарушения порядка внутри слоя).

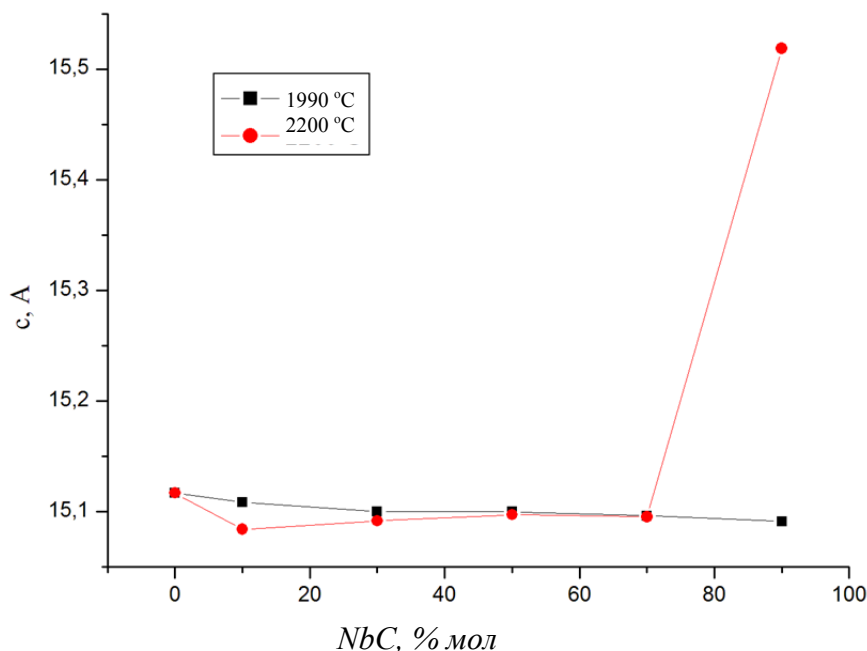


Рис. 1. Зависимость параметра «с» элементарной решетки в керамике SiC–NbC, спеченной при разных температурах, от содержания NbC

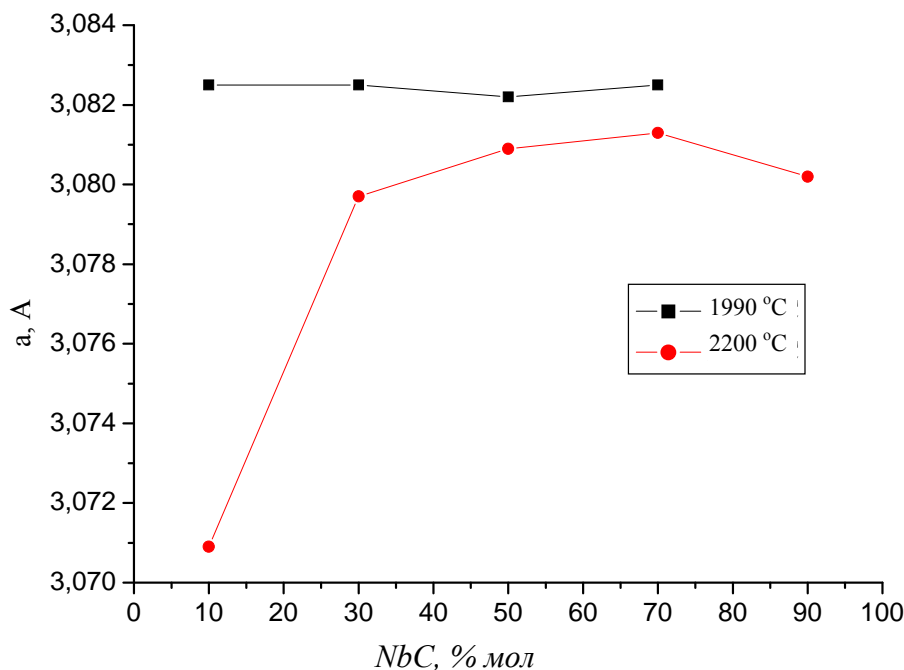


Рис. 2. Зависимость параметра «а» элементарной решетки в керамике SiC–NbC, спеченной при разных температурах, от содержания NbC

Результаты проведенного анализа приведены на рис. 1 и 2. Видно, что для керамики SiC–NbC, спеченной при 1900 °C, с ростом содержания NbC наблюдается уменьшение параметра «с», причем в небольших пределах. Для образцов, полученных при 2200 °C, с ростом содержания NbC в керамике параметр «с» растет. Поведение параметра «а» в обоих случаях также различается.

Оба исходных соединения относятся к алмазоподобным. Предполагается, что изменение параметра «с» связано с частичным замещением ионов металла в SiC и NbC-тетраэдрах.

Полученный результат можно интерпретировать следующим образом. По-видимому, с ростом содержания NbC в керамике меняются высота и структура элементарной ячейки, что приводит к изменению параметра «с». При температуре спекания 1900 °C керамика представляет собой механическую смесь [8]. Поэтому некоторое уменьшение параметра «с» с ростом количества NbC может быть связано с уменьшением доли карбида кремния. Что касается керамики, спеченной при 2200 °C, то изменение параметра решетки «с», вероятно, связано со структурным переходом от гексагональной структуры (SiC) к кубической (NbC). В этом случае можно говорить об образовании полупроводникового твердого раствора в системе SiC–NbC.

Параметр «а» определяет длину ребра в гексагональном основании элементарной ячейки α -SiC. Обычно все внимание исследователей обращено на изменение параметра «с», определяющего высоту ячейки и меняющегося наиболее существенно. Однако, несмотря на утверждения авторов [11] о том, что значение параметра «а» остается приблизительно одинаковым, их данные свидетельствуют о небольших вариациях (рис. 2). Эти изменения также позволяют сделать следующие выводы.

Для керамики, спеченной при температуре 1900 °C, параметр «а» практически не меняется. Это лишний раз подтверждает тот факт, что при данных температурах образуется механическая смесь [8].

Совсем другая картина для керамики SiC–NbC, спеченной при 2200 °С. При 30% содержании NbC параметр «а» увеличивается (рис. 2), т. е. атомы ниобия, замещая кремний, растягивают элементарную ячейку. Параметр «а» слабо меняется, незначительно уменьшаясь при 90% NbC. Из рис. 1 замечаем, что параметр «с» резко возрастает при тех же составах. Так как NbC имеет кубическую решетку, логично предположить, что изменяется кристаллическая структура твердых растворов и стабилизируется решетка, характерная для кубического карбида ниобия.

Изменение структуры керамики SiC–NbC определяет и вариации электрофизических свойств, в частности удельного сопротивления [10]. Интересный результат получен для керамики, спеченной при температуре 2200 °С. Уже при 10% содержании NbC в керамике удельное сопротивление возрастает по сравнению с чистым SiC. Вероятно, с ростом содержания NbC в керамике большую роль начинают играть процессы рассеяния на ионизированных примесях, меняется подвижность носителей, что отражается на электропроводности. Предполагается, что вся имеющаяся в образцах примесь ионизирована.

С увеличением содержания NbC в образцах керамики удельное сопротивление проходит через максимум: сначала растет максимально при ~30 % NbC, а затем вновь уменьшается (рис. 3). Это явление характерно для неупорядоченных металлических сплавов, в состав которых входят переходные металлы. Статистическое распределение атомов разных сортов по узлам кристаллической решетки вызывает значительные флуктуации периодического потенциального поля кристалла, что приводит к сильному рассеиванию электронов. В этом случае при высоких концентрациях компонентов наблюдается существенно большая величина остаточного сопротивления, что связано с переходом части валентных электронов на внутренние незаполненные оболочки. В противном случае максимальное значение удельного сопротивления достигается при равном содержании компонентов.

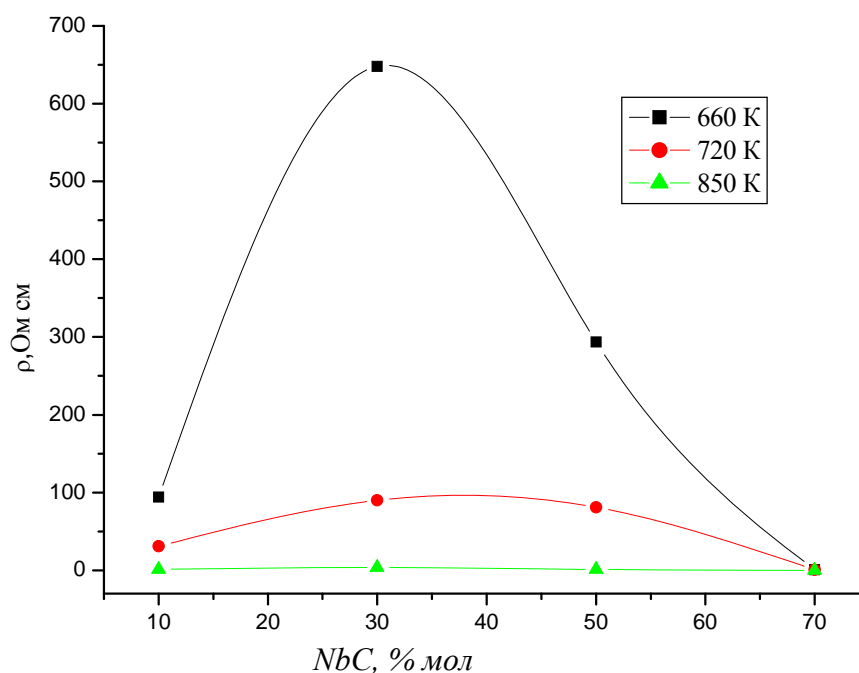


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления твердых растворов SiC–NbC от состава при различных температурах

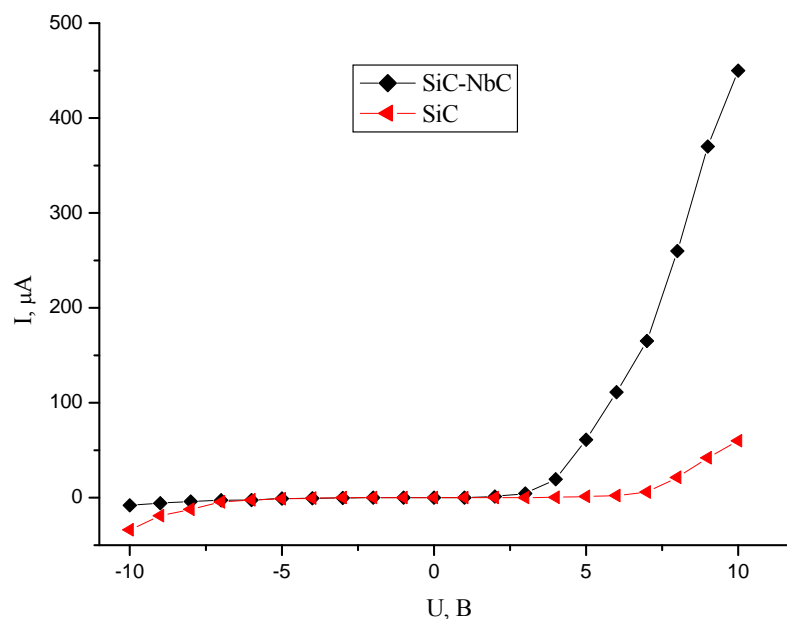


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики для 6Н-SiC и твердого раствора SiC–NbC (~1% NbC)

Таким образом, приведенные зависимости могут свидетельствовать об образовании поликристаллического твердого раствора в керамике SiC–NbC, спеченной при температуре 2200 °С. Полученные результаты подтверждают данные, приведенные авторами [8–11].

В исследованном температурном диапазоне (~850 К) собственная проводимость карбида кремния еще не достигается.

Можно считать, что удельное сопротивление обусловлено рассеянием носителей заряда на статически распределенных атомах Nb. При невысоких содержаниях карбида ниобия материал ведет себя как металлический сплав. Однако максимум удельного сопротивления соответствует 30%, а не 50% NbC, что обычно наблюдается при образовании неупорядоченных твердых растворов. Это связано с тем, что Nb, входящий в состав керамики, относится к переходным элементам. В этом случае с ростом содержания NbC существенный рост удельного сопротивления наблюдается при неравном количестве обоих компонентов, что связано с переходом части валентных электронов на незаполненную d-оболочку Nb (на которой 4 электрона).

В области повышенных температур ($T > 750$ °С), когда вклад в электрофизические свойства вносит собственная проводимость карбида кремния [9], удельное сопротивление керамики SiC–NbC закономерно падает с ростом содержания NbC (рис. 3).

С ростом температуры и концентрации карбида ниобия снижается не только величина удельного сопротивления твердого раствора, но и максимум для 30 % состава менее выражен (рис. 3). Предполагается, что с ростом температуры сильнее проявляются полупроводниковые свойства твердых растворов, растет количество носителей заряда, меняется подвижность, а рассеяние на статических дефектах падает.

Для демонстрации влияния добавок карбида ниобия на электропроводность карбидкремниевых твердых растворов исследованы вольт-амперные характеристики (рис. 4). Из представленной зависимости хорошо видно, что даже небольшое количество карбида ниобия (~1 %) приводит к значительному росту тока через образец и качественно меняет общий вид ВАХ. Уменьшается обратный ток, сглаживается обратная ветвь, более четко проявляются выпрямляющие свойства твердого раствора.

Установлено, что добавки NbC в карбидкремниевой керамике, спеченной при температуре 2200 °С, приводят к образованию неупорядоченных твердых растворов с максимумом удельного сопротивления при 30% NbC. Об этом свидетельствуют и изменения параметров решетки «а» и «с». Дальнейший рост количества карбида ниобия в керамике приводит к снижению удельного сопротивления. Обнаружено, что даже небольшое количество карбида ниобия (~1 %) приводит к значительному росту тока через образец и качественно меняет общий вид ВАХ твердого раствора SiC–NbC.

Литература

1. Marcio Gustavo Di Vernieri Cuppari and Sydney Ferreira Santos. Physical Properties of the NbC Carbide // *Metals*. – 2016. – У. 6. – Р. 1–17.
2. Святых Е.В. Исследование строения карбидов ниобия в жаропрочных сплавах HP40NbTi // XVI Межд. научно-техническая Уральская школа-семинар металлургов-молодых ученых (Екатеринбург, 7–11 декабря 2015): сб. науч. трудов. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2015. – Ч. 2. – С. 250–253.
3. Ремпель С.В., Гусев А.И. Поверхностная сегрегация ZrC из карбидного твердого раствора // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44, вып. 1. – С. 66–67.
4. Ремпель С.В., Гусев А.И. Рентгеновское исследование наноструктуры распадающихся твердых растворов $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$ // *Неорганические материалы*. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 49–53.
5. Колосов В.Н., Орлов В.М., Федорова Л.А., Шевырев А.А. Исследование слоев карбида ниобия, полученных при электрохимическом осаждении ниобия на графит из солевого расплава // *Физика и химия обработки кристаллов*. – 2005. – № 5. – С. 42.
6. Максимов Е.Г., Магницкая М.В., Эберт С.В., Саврасов С.Ю. Первопринципные расчеты критической температуры сверхпроводящего перехода в NbC и ее зависимости от давления // *Письма в ЖЭТФ*. – 2005. – Т. 81, вып. 6. – С. 323.
7. Офицерова Н.В., Сафаралиев Г.К., Савина В.И., Гаджиев А.А. Электрические свойства керамики на основе карбида кремния с различными добавками // *Вестник ДГУ. Сер.: Естественные науки*. – 2008. – Вып. 6. – С. 28–33.
8. Офицерова Н.В., Измаилова Н.П., Исабекова Т.И., Шабанов Ш.Ш., Сафаралиев Г.К. Образование твердых растворов SiC–NbC // *Материалы Всероссийской науч.-практ. конференции по физике «Системы обеспечения тепловых режимов преобразования энергии и системы транспортировки теплоты»* (23–25 декабря, 2008). – Махачкала: Изд-во ДГУ, 2008. – С. 46–49.
9. Сафаралиев Г.К. Твердые растворы на основе карбида кремния. – М.: Физматлит, 2011. – 296 с.
10. Сафаралиев Г.К., Офицерова Н.В., Савина В.И., Курбанова С.К. Особенности удельного сопротивления керамики на основе карбида кремния // *Материалы Межд. молодежной науч. конференции «Математическая физика и ее приложения»* (МФП–2012) «Математические модели и наноструктурные материалы» (28–30 июня 2012). – Пятигорск: СКФУ, 2012. – Т. 4. – С. 89–90.
11. Сафаралиев Г.К., Шабанов Ш.Ш., Билалов Б.А., Садыков С.А. Структура и электропроводность керамики SiC–NbC // *Вестник ДГУ*. – 2011. – Вып. 6. – С. 31–34.

Поступила в редакцию 4 июля 2020 г.

UDC 539.264; 538.935

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-4-72–78

The Peculiarities of the Structure and Properties of SiC–NbC Ceramics

Oficerova N.V., Kadyrbardeev A.T.

Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; kalinaof2002@mail.ru

The transition metal carbides are interesting materials with a special combination of properties. The changes of the lattice parameters of silicon carbide ceramics with NbC additives sintered at different temperatures by X-ray diffractometry and the influence on certain properties are investigated. It was found that when the content of niobium carbide in ceramics changes, the parameter "a" and the parameter "c" change. Parameter «a» varies slightly, and its value depends on the sintering temperature. In turn, the parameter «c» for the low-temperature ceramics decreases slightly, and for the high-temperature one, on the contrary, increases significantly when contained niobium carbide of 90 %

With increasing NbC content, the parameter «a» increases, i. e. niobium atoms replacing silicon one stretch the unit cell. The parameter «c», in turn, increases sharply with the same compositions. Since NbC has a cubic lattice, it is logical to assume that the structure of solid solutions changes and the cubic lattice stabilizes.

As a result, the resistivity value and CVC of the researched samples changes. With an increase of NbC content in the solid solution the resistivity passes through a maximum at ~ 30 %. This phenomenon is typical for the formation of disordered metal alloys. Even a small niobium carbide amount (~ 1 % NbC) leads to a significant increase in the current through the sample and qualitatively changes the overall appearance of the CVC. The back current is reduced, the back branch is smoothed, and the rectifying properties of the solid solution are more clearly demonstrated. The formation of a solid solution with a change of crystal structure at a higher sintering temperature is assumed.

Keywords: *ceramics, silicon carbide, structure, lattice parameter, niobium carbide, resistivity.*

Received 4 July's 2020