

Н.В. Офицерова, Ш.Ш. Шабанов, А.А. Ахмедханов

**Особенности электрических свойств карбидкремниевой керамики
с добавками карбида ниobia**

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

Исследована взаимозависимость структуры и удельного сопротивления керамики на основе карбида кремния с добавками NbC. Установлено, что электрофизические свойства керамики в системе SiC–NbC в первую очередь зависят от температуры спекания. В керамике, спеченной при 2200 °C, с изменением состава меняется параметр решетки, что может свидетельствовать в пользу образования твердого раствора в системе SiC–NbC. Так как NbC является кубическим карбидом, то можно предположить, что происходит изменение кристаллической структуры от гексагональной (SiC) к кубической (NbC). Характер изменения зависимости удельного сопротивления керамики SiC–NbC от состава, спеченной при температуре 2200 °C, в соответствии с законом Нордгейма позволяет заключить, что в данной керамике образуется неупорядоченный твердый раствор. Для керамики SiC–NbC, спеченной при разных температурах, рассчитаны температурные коэффициенты удельного сопротивления a_p . Можно предположить, что при содержании 30 % NbC в керамике возможно получать термостабильный материал с уникальными свойствами, присущими карбиду кремния, и металлическим характером проводимости, придаваемой карбидом ниobia.

Ключевые слова: *керамика, карбид ниobia, удельное сопротивление, параметр решетки.*

В последние годы все более пристальное внимание исследователей привлекает керамика на основе карбида кремния. Неокисляющаяся керамика SiC имеет превосходные высокотемпературные свойства – прочность, износостойкость, жаропрочность, коррозионную стойкость. Существенного расширения свойств керамики из карбида кремния можно достичь введением различных добавок [1]. Большой интерес представляет введение в SiC карбидов переходных металлов – TiC, NbC, ZrC. Это связано с существенным улучшением механических свойств карбидкремниевой керамики [2], а также возможностью управлять электрофизическими параметрами [3–7]. Цель работы – исследование взаимозависимости структуры и удельного сопротивления керамики на основе карбида кремния с добавками NbC.

Состав керамики SiC–NbC варьировали от 0 до 100 %. Получали керамику спеканием по стандартной технологии в атмосфере Ar при температурах 1900–2200 °C [8]. В целях однозначной интерпретации результатов все образцы для каждой температуры спекались одновременно. Структура керамики исследована с помощью рентгенодифракционного анализа [9]. Анализ рентгенограмм керамики SiC–NbC разного состава, спеченных при температурах 1900 и 2200 °C,

свидетельствует о том, что фазовые переходы не происходят и новые соединения не образуются.

В результате обработки данных для образцов $\text{SiC}-\text{NbC}$, полученных при $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, с ростом содержания NbC наблюдалось уменьшение параметра c (рис. 1), причем в небольших пределах. Для образцов, полученных при $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, с ростом содержания NbC в керамике параметр c растет, значение же параметра a в обоих случаях остается приблизительно одинаковым. Изменение параметра c предполагает частичное замещение ионов металла в SiC и NbC -тетраэдрах.

Так как структура SiC обладает ярко выраженным политипизмом, можно предположить, что при внедрении ниобия происходит разупорядочивание плотно упакованных слоев SiC вдоль оси c (без нарушения порядка внутри слоя). Предполагается, что с ростом содержания NbC в керамике, полученной при $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, происходит сжатие элементарной ячейки по высоте, что приводит к уменьшению параметра c . Исходя из этого, можно предположить, что керамика, полученная при $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, представляет собой механическую смесь SiC и NbC [4].

Что касается керамики, полученной при $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, то изменение параметра решетки c (рост), вероятно, связано с образованием полупроводникового твердого раствора в системе $\text{SiC}-\text{NbC}$ [4]. С изменением состава в керамике, спеченной при $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, меняется межплоскостное расстояние и, следовательно, изменение параметра решетки может свидетельствовать об образовании твердого раствора в системе $\text{SiC}-\text{NbC}$. Так как исходный порошок карбида кремния имел 6Н (гексагональную) структуру, а NbC является кубическим карбидом, то можно предположить, что происходит изменение кристаллической структуры от гексагональной (SiC) к кубической (NbC).

Изменение электрофизических свойств исследуемой керамики имеет характер, типичный для полупроводников или диэлектриков. Из температурных зависимостей электропроводности керамики на основе SiC определены удельное сопротивление и температурный коэффициент удельного сопротивления. Полученные температурные зависимости условно можно было разделить на низкотемпературную (от комнатной до $750\text{ }^{\circ}\text{C}$) и высокотемпературную ($\geq 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) области. Предполагается, что низкотемпературная область обусловлена ионизацией атомов второго компонента (Nb), а высокотемпературная связана с температурными изменениями подвижности носителей заряда и ионизацией собственных атомов SiC . Поэтому при исследовании удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления исследовалась преимущественно низкотемпературная ветвь как представляющая наибольший практический интерес.

Судя по характеру зависимости, приведенной на рис. 2, и рентгеновским исследованиям структуры [4], карбидкремниевая керамика с добавками NbC , спеченная при температуре $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, представляет собой механическую смесь. Изменения удельного сопротивления от концентрации (низкотемпературная ветвь) подтверждают данный факт и представляют собой флуктуации величины удельного сопротивления вплоть до максимального содержания NbC в керамике.

Максимум удельного сопротивления для керамики, спеченной при $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствует 10 % NbC , т. е. статистически расположенные атомы Nb приводят к увеличению рассеяния носителей заряда и, как следствие, к росту удельного сопротивления керамики. Минимальная величина удельного сопротивления достигается при 70 % NbC , когда проводимость целиком определяется карбидом ниobia.

Интересный результат получен для керамики, спеченной при температуре 2200 °С. В данном температурном диапазоне собственная проводимость карбида кремния все еще не достигается. Поэтому можно считать, что удельное сопротивление обусловлено рассеянием носителей заряда на статически распределенных атомах Nb. Причем максимум удельного сопротивления наблюдается при содержании 30 % NbC, а не 50 %, как в законе Нордгейма. Такой характер зависимости обусловлен тем, что в состав системы входит Nb, являющийся переходным элементом, а сам NbC – металлическим карбидом. В этом случае с ростом содержания NbC наблюдается существенный рост удельного сопротивления, что связано с переходом части валентных электронов на незаполненную d-оболочку Nb (на которой 4 электрона).

Полученные зависимости, как и структурные исследования [9], подтверждают образование твердого раствора SiC–NbC.

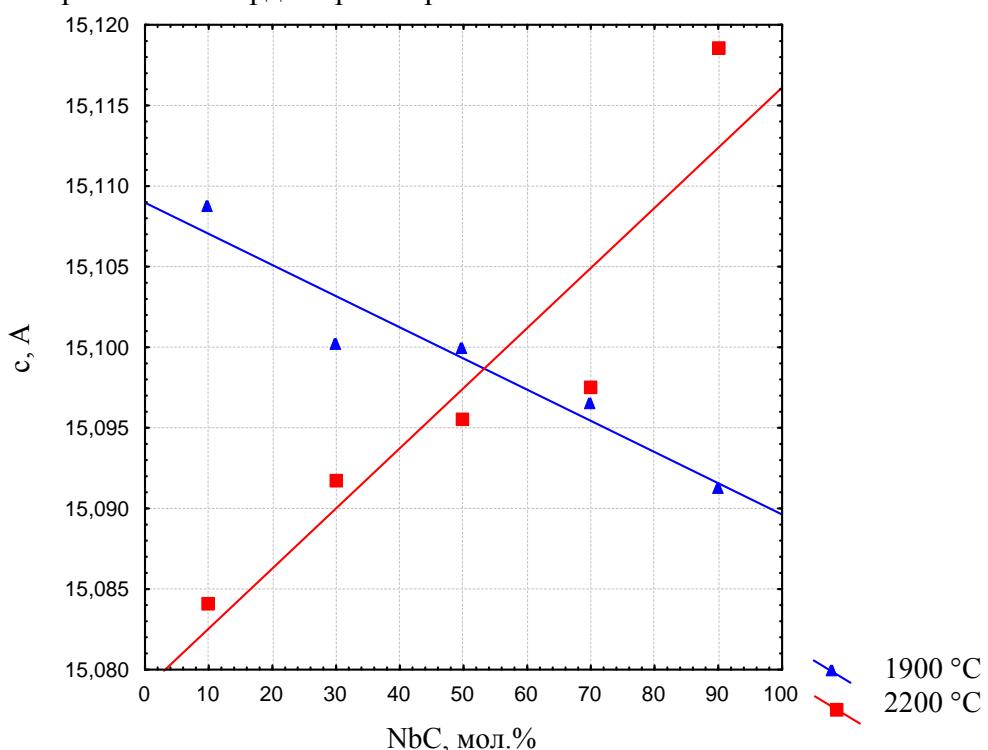


Рис. 1. Изменение c параметра элементарной решетки в твердых растворах SiC–NbC с изменением содержания NbC

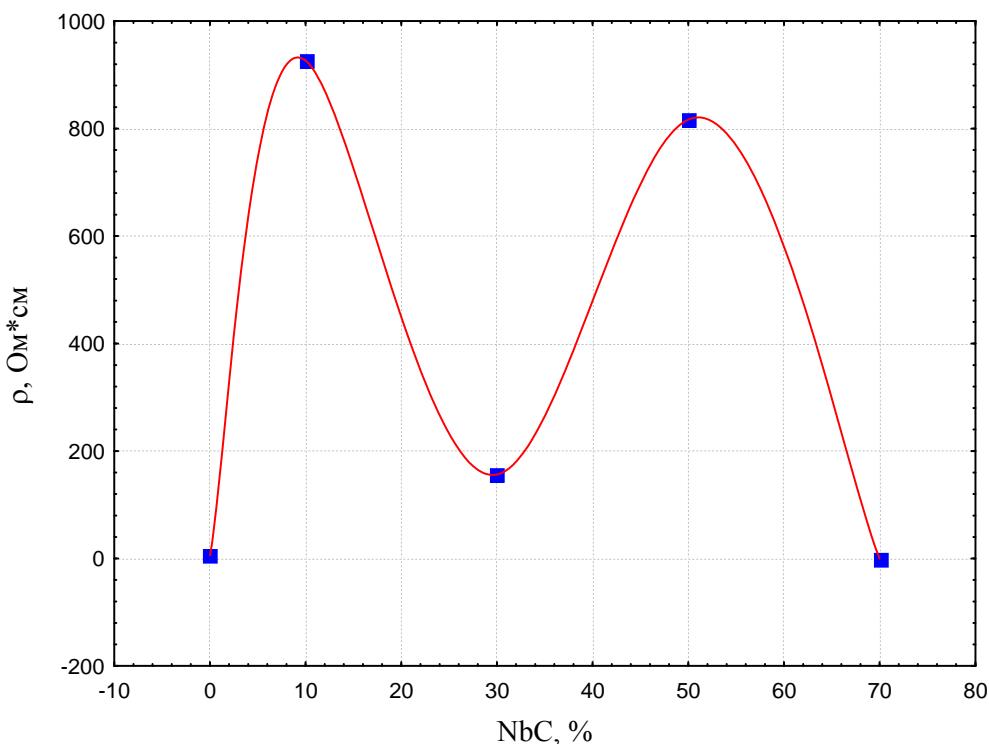


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления керамики $\text{SiC}-\text{NbC}$, спеченной при 1900 $^{\circ}\text{C}$, от содержания NbC

Характер изменения зависимости удельного сопротивления керамики $\text{SiC}-\text{NbC}$, спеченной при температуре 2200 $^{\circ}\text{C}$, от состава в интервале температур от комнатной до 750 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 3) в соответствии с законом Нордгейма позволяет заключить, что в данной керамике образуется неупорядоченный твердый раствор.

В области высоких температур ($T > 750$ $^{\circ}\text{C}$), когда вклад в проводимость вносят температурные изменения подвижности носителей заряда и собственная проводимость карбида кремния (≥ 1400 $^{\circ}\text{C}$), удельное сопротивление керамики $\text{SiC}-\text{NbC}$ закономерно падает с ростом содержания NbC (рис. 4), который и определяет электрофизические свойства керамики при больших составах NbC. Для сравнения – удельное сопротивление NbC при 1000 $^{\circ}\text{C}$ составляет $1,38 \cdot 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{см}$.

Для керамики $\text{SiC}-\text{NbC}$, спеченной при температуре 2200 $^{\circ}\text{C}$, также рассчитаны температурные коэффициенты удельного сопротивления a_p . Результаты приведены на рис. 5. Анализ данных позволяет заключить, что для образцов керамики $\text{SiC}-\text{NbC}$, спеченной при разных температурах, характер зависимости a_p от содержания NbC качественно не отличается.

В области низких температур ($T < 750$ $^{\circ}\text{C}$), когда собственная проводимость SiC еще не наблюдается, для керамики, спеченной и при 1900 $^{\circ}\text{C}$ и при 2200 $^{\circ}\text{C}$, a_p уменьшается. Однако минимальное значение a_p для керамики, спеченной при 1900 $^{\circ}\text{C}$, достигается при 10 % NbC, а затем растет. Минимум a_p в керамике $\text{SiC}-\text{NbC}$, спеченной при 2200 $^{\circ}\text{C}$, достигается при 30 % NbC, что соответствует максимуму удельного сопротивления в данной керамике. При более высоких температурах (> 1000 $^{\circ}\text{C}$) изменения величины a_p обусловлены вкладом обоих компонентов, образующих керамику.

Полученная зависимость удельного сопротивления от состава керамики $\text{SiC}-\text{NbC}$, спеченной при температуре 2200 °C, а также исследования параметра решетки позволяют заключить, что в данной керамике, вероятно, образуется неупорядоченный твердый раствор.

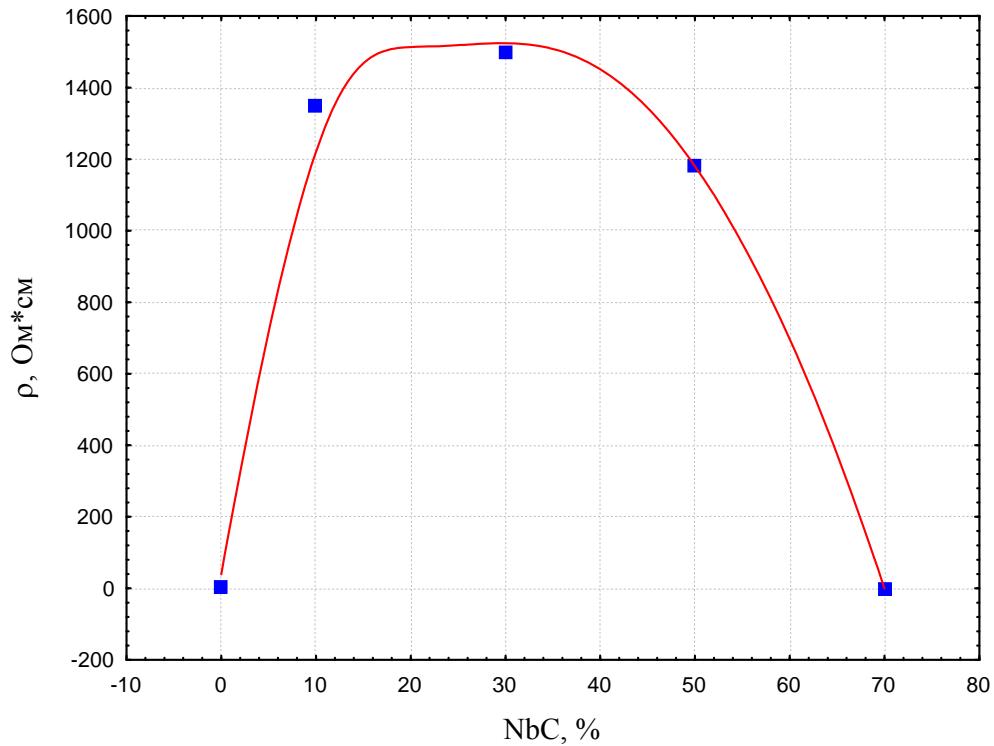


Рис. 3. Изменение удельного сопротивления керамики $\text{SiC}-\text{NbC}$, спечённой при температуре 2200 °C, с ростом содержания NbC

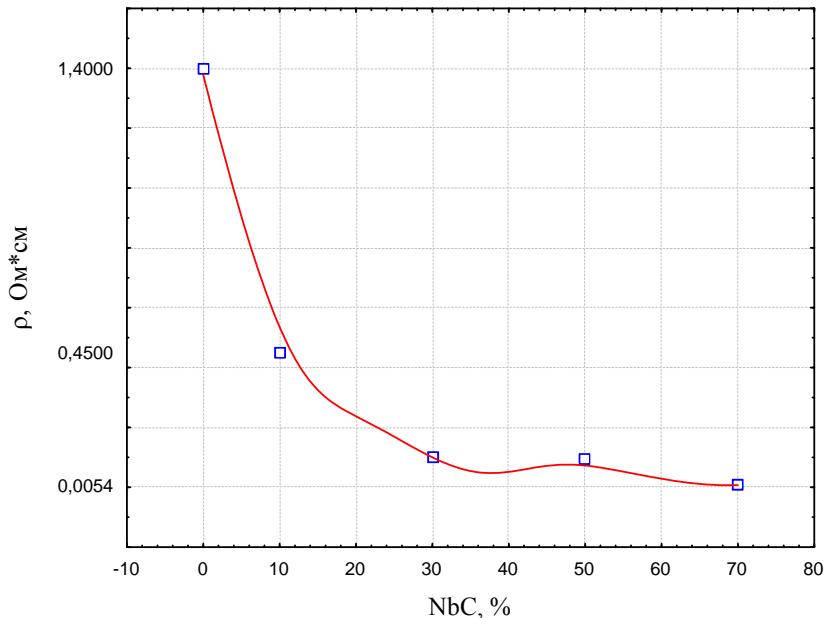


Рис. 4. Высокотемпературная ветвь зависимости удельного сопротивления керамики $\text{SiC}-\text{NbC}$, спеченной при 2200 °C, от содержания NbC

Причем максимум удельного сопротивления соответствует содержанию 30 % NbC, а не 50 %, как для большинства металлических сплавов. По-видимому, это обусловлено тем, что в состав системы входит Nb, являющийся переходным элементом.

Характер зависимости a_p от содержания NbC для образцов керамики SiC–NbC, спеченной при разных температурах, качественно не отличается. Минимум a_p в керамике SiC–NbC, спеченной при 2200 °C, достигается при 30 % NbC, что соответствует максимуму удельного сопротивления в данной керамике. При более высоких температурах (> 1000 °C) изменения величины a_p обусловлены вкладом обоих компонентов, образующих керамику. Исходя из вышеизложенного можно предположить, что именно при содержании 30 % NbC возможно получать термостабильную керамику с уникальными свойствами, присущими карбиду кремния, и металлическим характером проводимости, придаваемым карбидом ниобия.

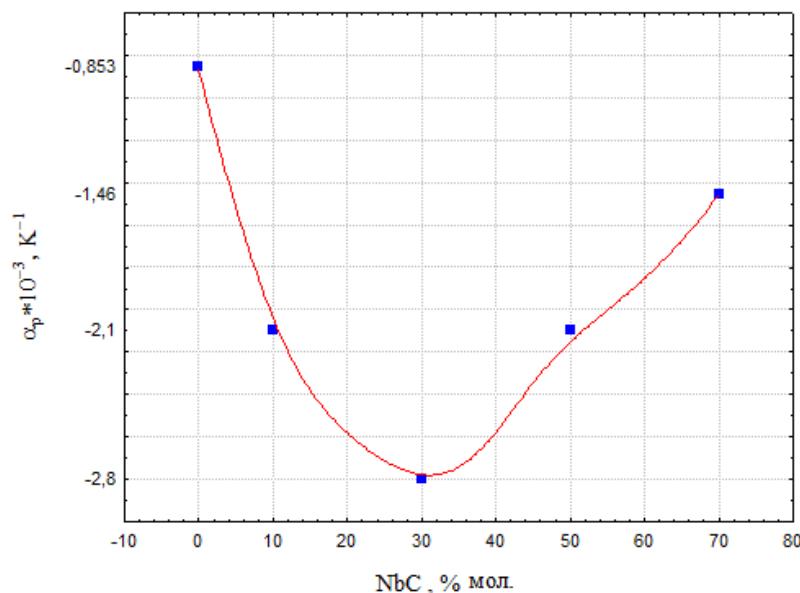


Рис. 5. Зависимость температурного коэффициента удельного сопротивления a_p для керамики SiC–NbC, спеченной при 2200 °C

Исследование установило, что электрофизические свойства керамики в системе SiC–NbC в первую очередь зависят от температуры спекания. Анализ полученных результатов показал, что величина удельного сопротивления керамики, спеченной при более низкой температуре (~ 1900 °C), представляет собой флюктуации относительного среднего значения. Что касается более высокотемпературных образцов ($T_{cn} = 2200$ °C), величина удельного сопротивления, согласно закону Нордгейма, проходит через максимум, что характерно для неупорядоченных твердых растворов. Полученные результаты соответствуют рентгеноструктурным данным [4] и данным автора [8].

Литература

1. Житнюк С.В. Влияние спекающих добавок на свойства керамики на основе карбида кремния (обзор) // Электронный научный журнал «ТРУДЫ ВИАМ». Композиционные материалы. – 2019. – № 3 (75). – С. 81–85.
2. Effects of Transition Metal Carbides (NbC, TaC, WC, ZrC) on Mechanical Properties of TiC–SiC Composite Ceramics TiC–SiC複合セラミックスの機械的性質に及ぼす遷移金属炭化物 (NbC, TaC, WC, ZrC) の効果 / Takashi SEKINE, Akihiro NINO, Yasushi SUGAWARA, Shigeaki SUGIYAMA // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2019. – № 66 (11). – Pp. 530–535.
3. Шабанов Ш.Ш., Кардашова Г.Д. Структура и температуропроводность керамики SiC–NbC // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 1005. – P. 012017.
4. 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.
5. Electrically Conductive Silicon Carbide With the Addition of Ti–NbC / Františka Frajkorová, Miroslav Hnatko, Zoltán Lenčés, Pavol Šajgalík // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – № 32 (10). – Pp. 2513–2518.
6. Synthesis and growth mechanism of NbC–SiC micro/nanowire by carbothermal reduction / Q Li, Hanning Xiao, Hunan University et al. // Materials Science and Technology. – 2011. – № 27 (10). – Pp. 1534–1539.
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. Сафаралиев Г.К. Твердые растворы на основе карбида кремния. – М.: Физматлит, 2011. – 296 с.
9. Офицерова Н.В., Шабанов Ш.Ш., Сафаралиев Г.К., Савина В.И. Исследование структуры карбидкремниевой керамики с добавками NbC // Вестник ДГУ. Сер.: Естественные науки. – 2008. – Вып. 6. – С. 34–37.
10. Сафаралиев Г.К., Офицерова Н.В., Савина В.И., Курбанова С.К. Особенности удельного сопротивления керамики на основе карбида кремния // Материалы Международной молодежной научной конференции «Математическая физика и ее приложения» (МФП-2012). Математические модели и наноструктурные материалы (г. Пятигорск, 28–30 июня 2012 г.). – Пятигорск, 2012. – Т. 4. – С. 89–90.

Поступила в редакцию 27 мая 2021 г.

UDC 536.424.1

DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-3-29-36

The Features of Electrical Properties of Silicon Carbide Ceramics With Niobium Carbide Additives

N.V. Oficerova, Sh.Sh. Shabanov, A.A. Ahmedkhanov

*Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;
kalinof2002@mail.ru*

The relationship between the structure and resistivity of silicon carbide-ceramics with NbC additives is investigated. It is established that the electrophysical properties of ceramics in the SiC–NbC system primarily depend on the sintering temperature. In ceramics sintered at 2200 °C, the lattice parameter changes with the change in composition, which may indicate the formation of a solid solution in the SiC–NbC system. Since NbC is a cubic carbide, it can be assumed that the crystal structure changes from hexagonal (SiC) to cubic (NbC). The nature of the change in the dependence of the resistivity of Si–NbC ceramics on the composition sintered at a temperature of 2200 °C, in accordance with Nordheim's law, allows us to conclude that an unordered solid solution is formed in this ceramics. The temperature coefficients of resistivity for SiC–NbC ceramics sintered at different temperatures are calculated. It can be assumed that the content of 30 % NbC in ceramics, makes it possible to obtain a heat-resistant material with the unique properties inherent in silicon carbide and the metallic nature of the conductivity imparted by niobium carbide.

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

Received 27 May 2021