

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ SiC—AlN

Г. К. Сафаралиев, Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков, Ш. Ш. Шабанов,
Е. Г. Пашук, Н. В. Офицерова, Д. Д. Авров, С. А. Садыков

Дагестанский государственный университет им. В. И. Ленина, 367025, Махачкала, Россия
(Получена 12.11.1991. Принята к печати 27.07.1992)

Исследованы механические и электрические свойства поликристаллических твердых растворов SiC—AlN, полученных методом горячего прессования при температурах 2150—2300 К в инертной среде азота и давлении прессования 35 МПа. Показано, что в интервале концентраций 30—90 вес% AlN — кажущаяся плотность, продольная и поперечная скорости распространения ультразвуковых волн и модуль Юнга матрицы твердых растворов SiC—AlN выше, чем в исходных компонентах. Установлено, что характер температурной зависимости электропроводности определяется двумя факторами: концентрацией электрически активных примесей Al и N в решетке SiC (300—1800 К) и увеличением ширины запрещенной зоны SiC—AlN с ростом содержания нитрида алюминия. Удельное электрическое сопротивление в поликристаллических твердых растворах SiC—AlN при 300 К в зависимости от состава изменялось в пределах 10^{10} — 10^{15} Ом·см. Диэлектрическая проницаемость твердых растворов SiC—AlN с концентрацией более 50 вес% AlN при частоте $f=1$ МГц составляла менее 30, приближаясь к значениям для чистых SiC и AlN. Делается вывод о перспективности применения керамики на основе SiC—AlN в качестве подложек для интегральных микросхем.

Введение. Поликристаллические твердые растворы на основе SiC являются перспективными материалами для микроэлектроники [1]. Известно получение керамики на основе твердого раствора SiC—BeO [2]. Однако токсичность и ограниченная растворимость BeO обусловили поиск других твердых растворов на базе SiC.

Интерес представляет система SiC—AlN. Это связано с существованием непрерывного ряда твердых растворов в этой системе, позволяющего получить широкий спектр свойств материалов на их основе. В литературе имеется ряд работ, в которых сообщается о получении и некоторых свойствах керамики на основе SiC—AlN. Изучены структура, микротвердость [3], износостойкость, трещиностойкость, теплопроводность и статический модуль упругости [4, 5]. Однако отсутствуют данные об электрических, диэлектрических и динамических упругих свойствах, являющихся важными служебными свойствами материала. В данной работе сообщается о получении и результатах комплексного исследования свойств поликристаллических твердых растворов SiC—AlN.

1. Методика получения образцов

Образцы для измерений получали методом горячего прессования при температурах 2150—2300 К в инертной среде азота в течение 45 мин. Давление прессования составляло 35 МПа. В качестве исходных компонентов использовались порошки карбида кремния α -модификации. Дисперсность порошка карбида кремния составляла в среднем 2,4 мкм, а нитрида алюминия 1 мкм. Образцы керамики получали в виде пластин $2,5 \cdot 12$ мм² и дисков диаметром 10 и 20 мм, толщиной 1—2 и 7 мм. Состав твердых растворов SiC—AlN изменялся от

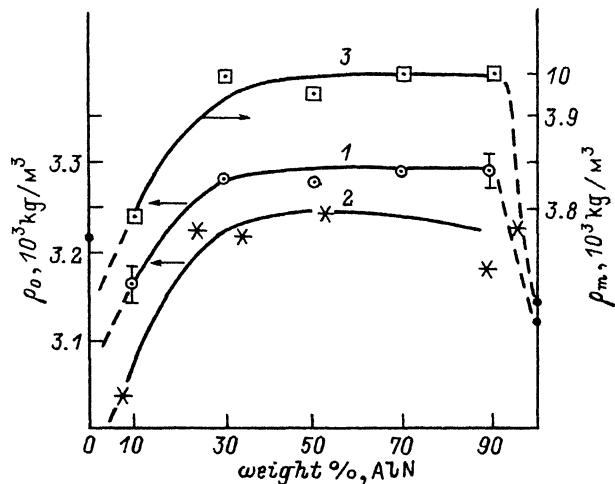


Рис. 1. Концентрационная зависимость плотности твердых растворов SiC—AlN. 1 — плотность образцов, 2 — данные [5], 3 — плотность матрицы керамики. Темные точки — данные для монокристаллов.

10 до 90 вес%. AlN шагом в 20 вес%. Был проведен элементный и политипный анализ полученных образцов и установлено присутствие в свободном и связанном состоянии Al, Fe, Mn, B в концентрации ≤ 1 вес%. В образцах с малым содержанием нитрида алюминия (≤ 30 вес%) в основном наблюдались политипы 15R и 6H, а при концентрации AlN более 50 вес% — политипы 4H, 2H и реже 8H.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. *Плотность и пористость.* Измерения проводились методом заполнения и гидростатического взвешивания [6]. Заполнение образцов производилось следующим образом. Образцы помещались в ячейку над сосудом с водой при температуре $\sim 10^\circ\text{C}$. В ячейке понижалось давление до начала кипения воды. После этого образцы опускались в воду и давление повышалось до атмосферного. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1. Видно, что плотность образцов выше исходных компонентов и в интервале составов от 30 до 90 вес% AlN остается практически постоянной, что находится в хорошем согласии с данными работы [5]. Пористость образцов также постоянна, что указывает на неизменность макроструктуры образцов и достаточно высокую стабильность технологии их получения.

2.2. *Электропроводность.* Для измерения температурной зависимости электропроводности использовались образцы керамики в виде пластин $2 \times 5 \times 12$ мм³. Измерения проводились четырехзондовым методом в печи с графитовым нагре-

Таблица 1

| № п.п. | ρ_0 , кг/м ³ | P, % | ρ_m , кг/м ³ | Политип | T_p , K | Вес% AlN |
|--------|------------------------------|------|------------------------------|---------|-----------|----------|
| 1 | 3165 ± 20 | 19.8 | 3791 | 6H, 15R | 2170 | 10 |
| 2 | 3282 ± 10 | 20.1 | 3944 | 6H, 15R | 2170 | 30 |
| 3 | 3277 ± 10 | 19.9 | 3929 | 2H, 4H | 2120 | 50 |
| 4 | 3290 ± 10 | 20.0 | 3948 | 2H | 2120 | 70 |
| 5 | 3291 ± 20 | 20.0 | 3948 | 2H | 2120 | 90 |

Примечание. ρ_0 — плотность образцов, P — открытая пористость, ρ_m — рассчитанная плотность матрицы керамики, T_p — температура прессования.

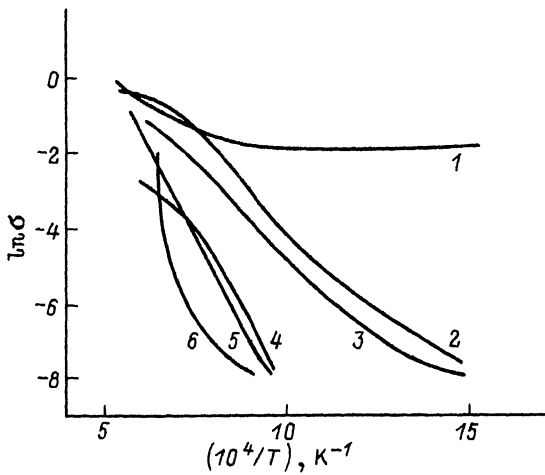


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности твердых растворов SiC—AlN. 1 — чистый SiC, 2 — 10 вес% AlN, $E_a = 0.96$ эВ; 3 — 30 вес% AlN, $E_a = 1.65$ эВ; 4 — 50 вес% AlN, $E_a = 2.13$ эВ; 5 — 70 вес% AlN, $E_a = 3.29$ эВ; 6 — 90 вес% AlN, $E_a = 5.12$ эВ.

вателем в инертной среде аргона в диапазоне температур 300—1800 К. Регистрация сигналов с зондов и термопары осуществлялась двухкоординатным самописцем. Погрешность измерения температуры составляла от 0.5 до 10 К в исследуемом интервале температуры. Результаты представлены на рис. 2. Видно, что почти все зависимости $\ln \sigma(10^4/T)$ имеют характер типичный для полупроводников или диэлектриков и состоят из двух частей — низкотемпературной и высокотемпературной, причем точка перехода из одной области в другую с ростом содержания AlN сдвигается в область высоких температур. При комнатной температуре удельное сопротивление образцов керамики с содержанием нитрида алюминия более 30 вес% составляло $10^{13} \div 10^{15}$ Ом·см, а заметная электропроводность наблюдалась лишь при $T \geq 1100$ К.

Были определены энергии активации в низкотемпературной и высокотемпературной частях зависимостей $\ln \sigma(10^4/T)$. Для этого данные в соответствующих областях подвергались обработке методом наименьших квадратов. Экстраполированная к 0 К ширина запрещенной зоны чистого карбида кремния в области высоких температур ΔE_{SiC} составила величину ~ 3.24 эВ, а для образцов с содержанием нитрида алюминия 90 вес% $\Delta E_{\text{SiC-AlN}} \approx 6$ эВ. По-видимому, в обоих случаях изменение электропроводности определяется собственной проводимостью. Исходя из значений ширины запрещенной зоны, можно предположить, что в первом случае электропроводность определяется собственной проводимостью в $6H\text{-SiC}$, а во втором — в AlN. Электропроводность SiC в низкотемпературной области обусловлена примесной проводимостью и ограничена температурой ~ 1000 К.

Характер изменения электропроводности для образцов с различным содержанием нитрида алюминия объясняется особенностями зонной структуры твердого раствора, образующегося в системе SiC—AlN [7]. Расстояние между валентной зоной и зоной проводимости с ростом содержания AlN увеличивается, и при составе ~ 70 вес% AlN происходит переход от непрямозонного твердого раствора в прямозонный. Значения энергий активации, полученные из наших данных (рис. 2) для образцов различного состава в высокотемпературной области, хорошо согласуются с данными [7].

В поликристаллических полупроводниковых материалах влияние границ зерен на проводимость связано с изменением средней длины свободного пробега носите-

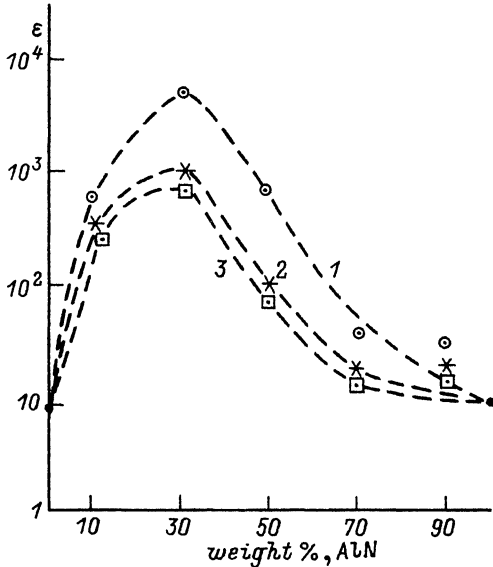


Рис. 3. Концентрационная зависимость относительной диэлектрической проницаемости ϵ на частотах: 1 — 1 кГц; 2 — 1 МГц; 3 — 10 МГц. Темные точки — данные для монокристаллов.

лей заряда, которая составляет величину менее 100—150 Å. Учитывая, что размеры кристаллитов более 1 мкм, влиянием рассеяния на границах зерен можно пренебречь. Характер же зависимости электропроводности в низкотемпературной области будет определяться двумя факторами: концентрацией электрически активных примесей в решетке (алюминий и азот) и увеличением ширины запрещенной зоны с ростом содержания нитрида алюминия.

2.3. *Диэлектрическая проницаемость.* Диэлектрическая проницаемость определялась по результатам измерения емкости образцов диаметром 10 мм и толщиной ~1 мм. Электроды наносились методом вжигания серебряной пасты. Измерения на частоте 1 кГц проводились с помощью моста E 7-8. Частотную зависимость изучали дифференциальным методом на установке, состоящей из широкополосного трансформатора, эталонного воздушного переменного конденсатора, образца и измерителя амплитудно-частотных характеристик. Перед измерением определялись поправки на частотно-зависимые потери, когда вместо образца устанавливался другой эталонный воздушный конденсатор. Концентрационная зависимость представлена на рис. 3. Погрешность измерения относительной диэлектрической проницаемости ϵ составляет 2—4%.

Диэлектрическая проницаемость твердых растворов с концентрацией AlN меньше 50 вес% намного больше, чем у исходных компонент. По-видимому, это связано с наличием $p-n$ -переходов на границе зерен. При малых концентрациях AlN большинство зерен поликристаллического образца имеют проводимость n -типа и $p-n$ -переходов мало, с увеличением концентрации AlN растет количество зерен p -типа [8], что приводит сначала к резкому увеличению, а затем к уменьшению количества $p-n$ -переходов и соответственно диэлектрической проницаемости.

На рис. 4 показана частотная зависимость $\epsilon(f)$. Для всех изученных составов обнаружена дисперсия диэлектрической проницаемости. Особенно заметна она для твердых растворов с содержанием AlN 30 и 50 вес%. Характер дисперсии аналогичен ориентационной дисперсии в диэлектриках. Зависимость $\epsilon(f)$ образцов с высоким содержанием AlN находится в хорошем согласии с данными [5] для керамики из чистого AlN.

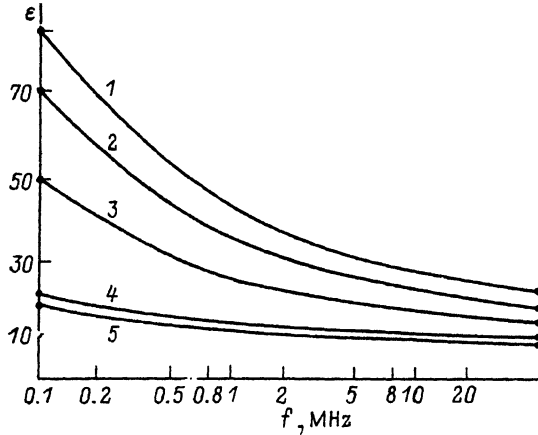


Рис. 4. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости ϵ от частоты f . Содержание AlN, вес%: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 50, 4 — 70, 5 — 90.

2.4. Упругие свойства. Модули упругости рассчитаны по измеренным значениям плотности и скоростей распространения продольной C_l и поперечной C_t ультразвуковых волн (УЗВ). Скорость распространения ультразвука измерена импульсным методом с помощью акустического тестера [9] в режиме «На прохождение» на частоте 5 МГц при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Использовались образцы в виде шайб диаметром 20 мм и толщиной ≈ 7 мм. Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 5, 6. Доверительный интервал с вероятностью 0.95 содержит неучтенные систематические и случайные погрешности измерения времени распространения ультразвука в образце и длины образца.

Концентрационная зависимость скоростей продольной и поперечных УЗВ хорошо описывается линейной зависимостью. Соответствующие регрессионные уравнения имеют вид

$$C_l = (11\,580 \pm 30) - (14.4 \pm 0.5) X; \quad R = 0.998,$$

$$C_t = (7441 \pm 50) - (16.7 \pm 0.9) X; \quad R = 0.996,$$

где X — концентрация AlN (вес%). На рис. 5 приведены также справочные данные для чистого SiC из работы [10]. Видно, что экстраполированные к нулевой концентрации AlN данные ($C_l = 11\,580$ м/с и $C_t = 7440$ м/с) заметно ниже справочных данных ($C_l = 12\,280$ — $12\,450$ м/с и $C_t = 7840$ — 8150 м/с) для чистого беспористого SiC. Это связано с влиянием пористости. Известно [10, 11], что пористость влияет на модули упругости, а значит, и на скорости распространения

Таблица 2

| № п.п. | C_l , м/с | C_t , м/с | μ | E , ГПа | M , ГПа | G , ГПа | Вес% AlN |
|--------|-----------------|---------------|-------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 1 | 11430 ± 130 | 7220 ± 50 | 0.168 | 385 | 192 | 165 | 10 |
| 2 | 11140 ± 80 | 7010 ± 25 | 0.172 | 372 | 190 | 159 | 30 |
| 3 | 10860 ± 150 | 6600 ± 50 | 0.207 | 343 | 195 | 142 | 50 |
| 4 | 10620 ± 110 | 6290 ± 20 | 0.230 | 316 | 195 | 128 | 70 |
| 5 | 10250 ± 110 | 5910 ± 30 | 0.251 | 283 | 189 | 113 | 90 |

Примечание. μ — коэффициент Пуассона, E — модуль Юнга, M — объемный модуль упругости, G — модуль сдвига. Образцы получены при температуре 1900°C .

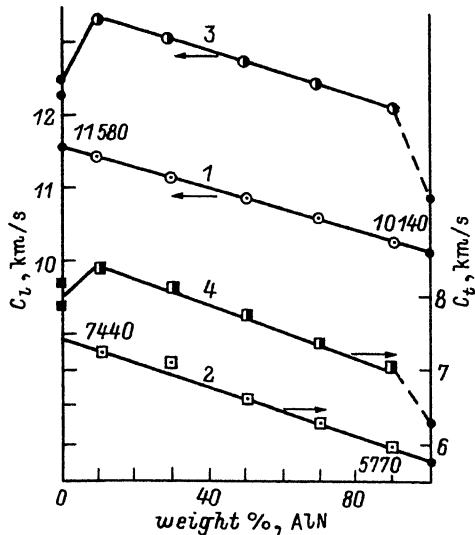


Рис. 5. Зависимость скоростей распространения продольного (1) и поперечного (2) ультразвука от концентрации AlN. Темные значки — справочные данные [10]. Кривые 3, 4 показывают концентрационную зависимость скоростей ультразвука в матрице твердого раствора.

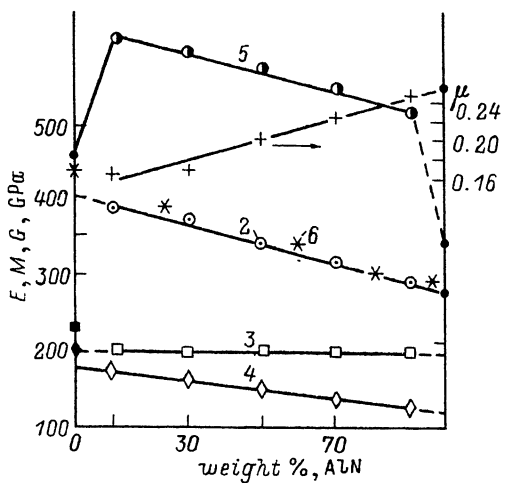


Рис. 6. Концентрационная зависимость модулей упругости твердых растворов SiC—AlN. 1 — коэффициент Пуассона, 2, 6 — модуль Юнга, 3 — объемный модуль упругости, 4 — модуль сдвига, 5 — модуль Юнга матрицы керамики. Темные точки — справочные данные [10], 6 — данные работы [5].

УЗВ. Влияние пористости сильно зависит от ориентации пор, их формы и распределения по размерам [11]. Для изучения влияния пористости были изготовлены образцы из исходного порошка SiC (см. разд. 1) с различной пористостью в интервале от 7 до 33 вес%. Петрографические исследования показали, что размер, ориентация и распределение пор по размеру в образцах из чистого SiC с пористостью в интервале 18—23 вес% идентичны таковым в твердых растворах SiC—AlN. Естественно предположить, что вклад пористости в упругие свойства образцов из чистого SiC и SiC—AlN одинаков, поскольку пористость последних одинакова. Скорость распространения УЗВ в образцах из SiC нелинейно уменьшается с ростом пористости и при $P=20\%$ составляет $C_l(20) = 9790$ м/с, $C_t(20) = 6270$ м/с. Модуль Юнга (E) уменьшается с увеличением пористости (P) линейно. Корреляция $E(P)$ описывается регрессионным уравнением

$$E = (462 \pm 9) - (11.8 \pm 0.4) P\%; \quad R = 0.998.$$

Это уравнение получено при обработке 37 данных. Обращает на себя внимание хорошее совпадение значения $E(0)$ при нулевой пористости со справочными данными [10].

Исходя из одинакового влияния пористости на скорость УЗВ в образцах из SiC и SiC—AlN, можно рассчитать скорость УЗВ в матрице твердых растворов SiC—AlN. Данные показаны кривыми 3, 4 на рис. 5. Видно, что скорость УЗВ в матрице SiC—AlN больше, чем скорость УЗВ в исходных компонентах. Это подтверждает факт образования твердого раствора SiC—AlN с параметром решетки меньшим, чем в исходных компонентах [12].

На рис. 6 показана концентрационная зависимость модулей упругости образцов SiC—AlN. Наши данные по модулю Юнга удовлетворительно согласуются с данными [5]. То, что данные [5], полученные статистическим методом, лежат выше наших, может быть связано с дисперсией скорости УЗВ. Зависимость

модулей упругости наших образцов от концентрации AlN практической линейна. Соответствующие регрессионные уравнения для модуля Юнга, объемного модуля упругости (M) и модуля сдвига (G) имеют вид

$$E = (404 \pm 6) - (1.29 \pm 0.1) X; \quad R = 0.990,$$
$$M = (193 \pm 3) - (0.005 \pm 0.05) X; \quad R = 0.06,$$
$$G = (175 \pm 3) - (0.665 \pm 0.05) X; \quad R = 0.992,$$

где E , M , G в ГПа, X — вес% AlN.

Обращает на себя внимание практическое постоянство объемного модуля упругости.

Экстраполированное к нулевой концентрации AlN значение модуля Юнга (404 ГПа) заметно ниже справочных (457—466 ГПа) и ниже данных работы [5] (447 ГПа).

Мы считаем, что отличие связано с влиянием пористости, которое не учтено при обсуждении данных в работе [5]. В этой работе пористость образца из чистого SiC по нашим оценкам составляет 12%, а остальных образцов 21—25%. Этим можно частично объяснить завышенные значения E для образца из чистого SiC в [5]. Кроме того, в этой работе измерен изотермический модуль Юнга. С одной стороны, он должен быть меньше адиабатического, измеренного в нашей работе. С другой стороны, в пористых образцах заметна отрицательная дисперсия скоростей ультразвука, что приводит к снижению измеряемых значений E с увеличением частоты УЗВ.

Аналогично тому, как это сделано со скоростью УЗВ, мы рассчитывали модули упругости матрицы твердых растворов SiC—AlN. Данные для модуля Юнга приведены на рис. 6. Видно, что модуль Юнга матрицы значительно больше, чем у исходных компонентов. Это указывает на высокую жесткость межатомных связей в твердом растворе SiC—AlN, превышающую жесткость связей атомов исходных компонентов и приближающуюся к таким плотноупакованным структурам как карбид вольфрама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Г. К. Сафаралиев. В кн.: Широкозонные полупроводники, 31. Махачкала (1988).
- [2] K. Maeda, T. Miyoshi, J. Takeda et al. Additives and Interfaces Electron. Ceram. Spec. Conf. Cincinnati, 260 (1982).
- [3] R. Ruh, A. Zangvil. J. Amer. Cer. Soc., 5, 260 (1982).
- [4] В. А. Мельников, В. К. Казаков. Сверхтвердые материалы, № 2, 28 (1990).
- [5] W. Rafaniello, K. Cho, V. Virkar. Materials Sci., 16, 3479 (1981).
- [6] В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, И. Я. Гузман, Е. С. Лукин и др. Практикум по технологии керамики и огнеупоров, 352. М. (1972).
- [7] Ш. А. Нурмагомедов, А. Н. Пихтин, В. Н. Разбегаев и др. ФТП, 23, 162 (1989).
- [8] Ш. А. Нурмагомедов, Г. К. Сафаралиев, Н. Д. Сорокин и др. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 22, 1672 (1986).
- [9] Е. Г. Пашук, А. Ш. Атаев. Универсальный прибор акустического контроля. ПТЭ, № 5, 242 (1984).
- [10] И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бапуга. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов, 286. Киев (1982).
- [11] W. Roy. Treatise on Mater. Sci. a. Techn., 11, 199 (1977).
- [12] Г. Г. Гнесин. Бескислородные керамические материалы, 152. Киев (1987).