

УДК 539.21 : 546.281'261 : 548.4

© 1992

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

*А. П. Гаршин, Е. А. Лавренова, Ю. А. Водаков, Е. Н. Мохов*

Методом микровдавливания алмазной пирамиды Виккерса исследованы механические свойства монокристаллов карбида кремния с различным содержанием примесей (азота и алюминия) и собственных дефектов, введенных при облучении или росте в нестехиометрических условиях. Найдено, что в кристаллах SiC, имеющих нестехиометрические и радиационные дефекты, а также в образцах с высоким уровнем легирования азотом ( $C_N \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) наблюдается повышенная склонность к трещинообразованию, приводящая к ухудшению микропрочностных характеристик материала. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что за эти изменения в первую очередь ответственны кластеры собственных дефектов, а не дислокации.

Интерес к изучению физико-механических свойств карбида кремния (SiC) является вполне естественным, поскольку этот материал, обладая высокими твердостью, термо- и коррозионной стойкостью, широко используется в качестве абразива, является основой многих конструкционных изделий, способных функционировать при экстремально высоких температурах и в условиях воздействия химически активных сред. Однако, как можно видеть из ряда опубликованных на эту тему работ [1-3], исследования, как правило, выполнялись на образцах поликристаллического SiC, а влияние примесей и в особенности наличия собственных точечных дефектов на физико-механические характеристики монокристаллов карбида кремния изучено недостаточно. Вместе с тем известно [4], что именно собственные дефекты, вводимые, например, в монокристаллы SiC при их облучении частицами высоких энергий, приводят к возрастанию параметра решетки и способствуют образованию в кристаллах кластеров как вакансионного, так и междоузельного типов [5, 6], плотность и размеры которых определяются дозой излучения и температурой отжига. Изменение параметров решетки прослеживается также в кристаллах и эпитаксиальных слоях SiC, выращенных в нестехиометрических условиях при избытке кремния [7], а также в присутствии примесей [8], что должно сказаться на энергии связи атомов в решетке, а следовательно, и на физико-механические свойства материала [9].

Целью настоящей работы является изучение физико-механических характеристик монокристаллических образцов SiC, содержащих неравновесные собственные дефекты и примеси, и проведение сравнительного анализа не только упругопластических свойств образцов, но и их прочностных параметров.

Исследовались образцы монокристаллического SiC политипа 6H, приготовленные при различных условиях и разделенные на 4 группы. К первой группе относили монокристаллы SiC, выращенные в промышленных условиях по методу Лели и легированные азотом (концентрация азота примерно  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Вторая группа была представлена монокристаллами и эпитаксиальными слоями SiC, сильно легированного примесями, азотом или алюминием (концентрация примесей  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Третья группа включала в себя монокристаллы, выращенные в

нестехиометрических условиях и «сублимационным сэндвич-методом» [10] при относительном избытке или недостатке кремния. Наконец, четвертая группа содержала монокристаллы SiC, облученные частицами высоких энергий — нейтронами или  $\alpha$ -частицами. Доза облучения реакторными нейтронами  $10^{20}$ — $10^{21}$  см $^{-2}$  (из них доля быстрых нейтронов 20%). плотность дислокаций в образцах 1-й и 2-й групп составляла  $10^2$ — $10^3$  см $^{-2}$ , а в образцах 3-й и 4-й групп  $10^3$ — $10^4$  см $^{-2}$ .

Определение физико-механических характеристик исследуемых образцов проводилось методом микровдавливания алмазной пирамиды Виккерса при нагрузках 0.5—8 Н на специально разработанных микротвердомерах типа ПМТ-3 с повышенной точностью измерения. Индентирование монокристаллов SiC во всех случаях проводилось на грани (0001) С.

Как известно [11], при микровдавливании пластическая деформация может сопровождаться хрупким разрушением образца с образованием трещин, локализованных вблизи отпечатка. Процесс упругопластического деформирования описывается формулой  $P = f(d) = a_d d^{n_d}$ , где  $a_d$  — размерная постоянная,  $n_d$  — безразмерная постоянная,  $d$  — диагональ отпечатка. Согласно [11], процесс хрупкого разрушения характеризуется двумя стадиями: на первой стадии происходят зарождение и медленный рост трещины до критического размера  $D_{кр}$ . При этом рост трещины пропорционален росту размера отпечатка от алмазной пирамиды, т. е. осуществляется в основном процесс упругопластического деформирования. На второй стадии при нагрузке больше критической ( $P > P_{кр}$ ) происходит устойчивый рост трещин, описываемый формулой  $P = f(D) = a_D D^{n_D}$ , где  $D$  — размер зоны хрупкого разрушения;  $a_D$  — размерная постоянная, характеризующая хрупкие свойства испытуемого образца;  $n_D$  — безразмерная постоянная, отражающая интенсивность процессов хрупкого разрушения.

Вторая стадия характеризуется стабильным процессом хрупкого разрушения. По этой причине прочностные свойства и хрупкость образцов, по-видимому, наиболее целесообразно оценивать именно на этой стадии.

Для количественной оценки упругопластической деформации и хрупкого разрушения образцов измерялись параметры  $d$  и  $D$ . Эти параметры использовались для расчетов микротвердости  $H_d$ , микропрочности  $\sigma$ , микрохрупкости  $\gamma$  и критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_{IC}$ . Определялась также нагрузка  $P_{кр}$ , превышение которой инициирует процесс хрупкого разрушения при микровдавливании.

Величины  $H$ ,  $\sigma$ ,  $\gamma$  и  $K_{IC}$  находились из уравнений

$$H = \frac{1854P}{d^2} \text{ ГПа}, \quad \sigma = \frac{1000P}{D^2} \text{ ГПа}, \quad \gamma = \frac{D^2 - d^2}{d^2},$$

$$K_{IC} = 0.015 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} P D^{-3/2} \text{ МНм}^{-3/2}.$$

Заметим, что микротвердость  $H_d$  характеризует прочностные и пластические характеристики материала, микрохрупкость  $\gamma$  отражает соотношение хрупких и пластических свойств, а величины  $\sigma$  и  $K_{IC}$  отражают трещиностойкость материала.

В таблице приведены данные физико-механические характеристики исследуемых образцов SiC. Из анализа этих данных видно, что при практически не изменяющейся микротвердости параметры  $\sigma$ ,  $\gamma$  и  $K_{IC}$  довольно существенно различаются. В частности, наибольшей микропрочностью  $\sigma$  и соответственно наименьшей микрохрупкостью  $\gamma$  обладают монокристаллы SiC, выращенные методом Лели в стандартных условиях. Сильное легирование монокристаллов SiC алюминием до концентрации  $\sim 5 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$  практически не изменяет эти параметры (см. таблицу), в то время как в сильно легированных

Номер образца	Сведения об образце	$N_d$ , ГПА	$\sigma$ , ГПА	$\gamma$ , отн. ед.	$P_{кр}$ , Н	$K_{I/C_1}$ , МН · М <sup>-3/2</sup>
1	Выращен в стандартных условиях, <i>n</i> -тип, $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	32.64	1.65	9.6	18.0	1.8
2	<i>p</i> -тип, легирован алюминием, $C_{Al} = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	32.64	1.65	9.6	—	1.8
3	<i>n</i> -тип, легирован азотом, $C_N = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	32.64	1.01	16.5	12.0	1.26
4	Выращен в избытке Si в системе SiC—Si <sub>ж</sub> , $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	32.64	0.97	21	—	1.07
5	Выращен в дефиците Si, $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	28.46	0.91	16.0	15.0	1.17
6	Облучен $\alpha$ -частицами, $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , $E = 20 \text{ МэВ}$	32.64	1.25	13.1	17.0	1.47
7	Облучен нейтронами, $\Phi = 10^{20} \text{ см}^{-2}$	32.64	1.29	12.9	27.0	1.53
8	Облучен нейтронами, $\Phi = 10^{21} \text{ см}^{-2}$	—	0.80	17	—	1.23

Примечание. Образцы № 1, 6, 7, 8 выращены методом Лели ( $T_g = 2600^\circ \text{C}$ ), образцы № 2, 3, 4, 5 выращены сублимационным «сэндвич-методом» [10].

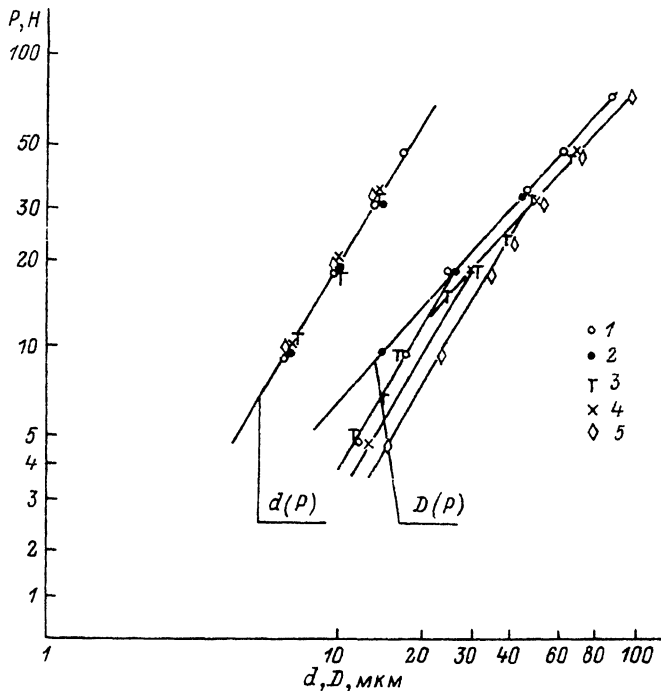
азотом кристаллах, а также в слоях SiC, выращенных в нестехиометрических условиях, микропрочность заметно ниже.

Пониженной микропрочностью и склонностью к трещинообразованию обладают монокристаллы SiC, облученные нейтронами или  $\alpha$ -частицами, т. е. монокристаллы, содержащие радиационные дефекты.

Во всех этих образцах по сравнению со стандартными, выращенными по методу Лели, наблюдается также снижение величины критической нагрузки  $P_{кр}$ .

Следует отметить, что результаты, представленные в таблице, хорошо коррелируют с данными, полученными при изучении зависимости параметров  $d$  и  $D$  от величины нагрузки, приложенной при микровдавливании алмазной пирамиды (см. рисунок). Здесь можно отметить, что наибольшие различия в зависимости  $D$  ( $P_H$ ) наблюдаются для различных образцов в диапазоне сравнительно низких нагрузок. Из этого рисунка видно, что самое сильное растрескивание происходит в образцах, облученных нейтронами, а также в монокристаллах, выращенных в нестехиометрических условиях (избыток Si) и, следовательно, обладающих повышенной концентрацией собственных точечных дефектов.

Анализируя экспериментальные данные, можно было бы предположить, что уменьшение микропрочности образцов 3-й и 4-й групп является следствием повышенной плотности дислокаций в них, снижающих, согласно [11], величину критического напряжения перемещения трещин, возникновению которой может способствовать пластическая деформация. Вероятно, таким образом можно было бы объяснить повышенную микрохрупкость образцов SiC, сильно легированных азотом. Однако для монокристаллов SiC, облученных нейтронами, такое объяснение не может быть принято, поскольку плотность дислокаций в них такая же, как и в эталонных образцах SiC (выращенных по методу Лели в стандартных условиях), а микрохрупкость существенно выше эталонных образцов. Поэтому изменение физико-механических свойств монокристаллов SiC, по-видимому, следует связать с наличием в SiC кластеров, которые могут быть концентраторами напряжений и снижать пороговую энергию трещинообразования. Такие же кластеры наблюдаются и в монокристаллах, и эпитаксиальных слоях, выращенных



Характер изменения параметров  $d$  и  $D$  в зависимости от величины нагрузки  $P$ , приложенной при микровдавливании алмазной пирамиды.

Построение выполнено в логарифмических координатах по аналогии с графиком Мейера и кривой твердости Онич [16], приведенных в работе [17]. Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов монокристаллов  $\alpha$ -SiC в таблице.

в нестехиометрических условиях [5, 6]. Причем эти кластеры могут представлять собой включения графита или кремния и обнаруживаются методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Такого рода нестехиометрические образцы, как это было установлено методом ЭПР [12], содержат области напряжений, возникающих, очевидно, вследствие микронеоднородного распределения неравновесных собственных дефектов в монокристаллах SiC, что также способствует повышению хрупкости этих образцов. В этой связи небезынтересно отметить, что тенденция к изменению микропрочности и микрохрупкости по мере роста концентрации собственных точечных дефектов была обнаружена также в монокристаллах некоторых оксидов [13], а в работах [14, 15] установлено заметное влияние концентрации собственных точечных дефектов нестехиометрического происхождения в нитридах на механизм их окисления и взаимодействия с азотом.

Таким образом, изменение механических свойств, наблюдаемое в кристаллах SiC, содержащих неравновесные собственные дефекты или примеси, обусловлено в первую очередь процессами трещинообразования, которые могут активироваться имеющимися в этих кристаллах кластерами или включениями 2-й фазы.

#### Список литературы

- [1] Lee S. J., Nouet G., Vicents J. // *Phil. Mag. Lett.* 1988. V. 60. N 2. P. 37—44.
- [2] Laue J. E., Carter C. H., Davis R. F. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1988. V. 71. N 4. P. 281—295.
- [3] Fujita S., Naeda K., Hyodo S. // *Phil. Mag. A.* 1987. V. 55. N 2. P. 203—215.
- [4] Кютт Р. Н., Лепнева А. А., Ломакина Г. А., Мохов Е. И., Трегубова А. С., Щеглов М. М., Юлдашев Г. Ф. // *ФТТ.* 1988. Т. 30. № 9. С. 2606—2611.

- [5] Mokhov E. N., Radovanova E. I., Sitnikova A. A. // Abstracts of III Inter. Conf. on SiC (ICACSC'90). Washington D. C., 1990. P. 6.
- [6] Mokhov E. N., Radovanova E. I., Sitnikova A. A. // Abstracts of IV Inter. Conf. on SiC (ICACSC'91). Santa Clara, USA, 1991.
- [7] Левин В. И., Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. // ФТП. 1984. Т. 18. № 7. С. 1194—1198.
- [8] Кютт Р. Н., Мохов Е. Н., Трегубова А. С. // ФТП. 1981. Т. 23. № 11. С. 3491—3499.
- [9] Кулиш У. М. // Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 4. С. 563—566.
- [10] Vodakov Y. A., Mokhov E. N., Ramm M. G., Roenkov A. D. // Krist. und Techn. 1981. V. 14. N 6. P. 729—741.
- [11] Современная кристаллография. М.: Наука, 1981. Т. 4. 496 с.
- [12] Калабухова Е. Н., Лукин С. Н., Шанина Б. Д., Артамонов В. В., Мохов Е. Н. // ФТП. 1990. Т. 32. № 3. С. 818—825.
- [13] Гаршин А. П., Швайко-Швайковский В. Е., Бердилов В. Ф. // Сверхтвердые материалы. 1990. № 6. С. 31—36.
- [14] Гаршин А. П., Швайко-Швайковский В. Е. // Сверхтвердые материалы. 1990. № 1. С. 19—23.
- [15] Гаршин А. П., Швайко-Швайковский В. Е. // Сверхтвердые материалы. 1986. № 5. С. 20—25.
- [16] Microhardness, its Theory and Practice with the Reichert Microhardness Tester. Wien, 1950.
- [17] Мотт Б. В. Испытание на твердость микровдавливанием. М., 1960. 338 с.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
21 февраля 1992 г.