

## Теплофизические свойства керамического нитрида алюминия

© С.Н. Иванов\*, П.А. Попов, Г.В. Егоров, А.А. Сидоров, Б.И. Корнев, Л.М. Жукова\*\*, В.П. Рябов\*\*

Брянский государственный педагогический университет,  
241036 Брянск, Россия

\*Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,  
101000 Москва, Россия

\*\*АО "Машиностроительный завод",  
144000 Электросталь, Россия

(Поступила в Редакцию 7 августа 1996 г.)

В области низких температур экспериментально исследованы температурные зависимости постоянных решетки, теплоемкости и теплопроводности керамического AlN. Полученные данные сопоставлены с литературными, полученными для высокотемпературной области. Установлено наличие отрицательного коэффициента термического расширения (КТР).

Керамический нитрид алюминия AlN в последнее время нашел применение в качестве материала для подложек полупроводниковых интегральных схем высокой степени интеграции в связи со своей высокой теплопроводностью и адекватными кремнию термическим расширением и механическими свойствами [1]. Однако высокое значение теплопроводности керамики AlN связано и с ее большой чувствительностью к широкому спектру различного рода факторов, основным из которых является рассеяние фононов на границах зерен [2]. Состояние же границ и в целом керамическая структура определяются технологией изготовления образцов, введением стабилизирующих добавок. Так, в [2] показано, что увеличение времени синтеза при температуре 1810°С с 2 до 8 h увеличивает теплопроводность керамического AlN со 138 до 172 W · м<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>. В [3] в области температур выше комнатной исследована зависимость теплопроводности образцов AlN от количества стабилизирующей добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Обычно обсуждение характеристик образцов керамики AlN проводится для комнатной температуры и выше [1–3], хотя как материал для подложек интегральных схем он должен работать и при более низких температурах. Кроме того, знание поведения теплоемкости, теплопроводности и других параметров керамического AlN в области температур ниже комнатной позволит получить более полную и законченную картину влияния технологических приемов на параметры керамики AlN. Такие низкотемпературные измерения и были целью настоящей работы, которая также предусматривала анализ имеющихся в литературе высокотемпературных данных и "сшивание" с ними экспериментальных кривых.

### 1. Методика и техника эксперимента

Измерялись образцы керамики AlN, содержащие стабилизирующие добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и изготовленные методом полусухого прессования с последующим спеканием в среде азота при T = 1750°С; пористость

образцов была не более 1% при среднем размере зерна ~ 10<sup>-3</sup> см. Микрофотография поверхности представлена на рис. 1.

Теплоемкость C<sub>F</sub>(T) была измерена в интервале температур 57–300 К стандартным методом адиабатического калориметра [4]. Погрешность определения C<sub>p</sub> не превышала 2% при 57 К и 1% при 300 К.

Теплопроводность κ измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Поперечное сечение образца составляло 4.8 × 1.9 mm, расстояние между датчиками температуры было 15 mm. Аппаратура и методика измерений описаны в [5]. Погрешность определения κ не превышала 6%.

Образцы для измерения межплоскостных расстояний рентгенографическим способом были вырезаны из цилиндрического образца, приготовленного из мелкодисперсных порошков путем прессования и спекания в вакуумированной кварцевой ампуле при T = 1200°С в течение 14 суток. Съемка производилась на рентгеновском аппарате ДРОН-3 с использованием низкотемпературной камеры собственного изготовления [6] и рентгеновской трубки с хромовым анодом. Исследовались температурные зависимости положений рефлексов (002) и (110) в интервале температур 4.2–300 К. В связи с отсутствием интенсивных рефлексов от соответствующих кристаллографических плоскостей (001) и (110) в области больших углов использовались рефлексы с углами отражения 47.7 и 27.4°. Поэтому точность определения относительного изменения межплоскостного расстояния оказалась низкой, а это определило большой разброс экспериментальных точек относительно аппроксимирующей кривой. Аппроксимация проводилась методом наименьших квадратов полиномом четвертой степени.

### 2. Результаты и обсуждение

Результаты измерений теплоемкости представлены на рис. 2. Они хорошо согласуются с кривой C<sub>p</sub>(T) [2] для образца с 1% стабилизирующей добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и

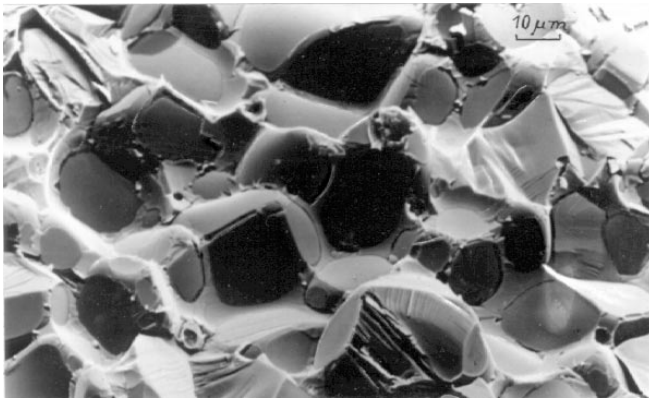


Рис. 1. Электронная фонография структуры скола образца AlN.

два массива экспериментальных точек аппроксимируются одной кривой  $C_p(T)$ . Каких-либо аномалий, свидетельствующих о наличии фазовых переходов в исследованном интервале температур, не наблюдается. Из значений теплоемкости была рассчитана температурная зависимость характеристической температуры Дебая  $\Theta(T)$ . Отметим, что температура Дебая в анализируемом нами интервале температур изменяется сравнительно слабо (от 826 К при 57 К до 1020 К при 300 К). При температурах, больших  $T = 200$  К, график зависимости  $\Theta(T)$  становится практически горизонтальным, т. е. в области высоких температур теория Дебая хорошо описывает поведение теплоемкости AlN. Для сравнения отметим, что у фианитов  $ZrO_2 : Y_2O_3$ , имеющих близкую по значению величину  $\Theta$ , температурная зависимость последней существенно сильнее [7]. Это связано с тем, что теория Дебая лучше описывает тепловые свойства кристаллов с более простой структурой. С этим же связано и то, что теплоемкость AlN в области комнатной температуры продолжает расти, не проявляя признаков замедления роста, связанного с приближением температуры к характеристической.

Экспериментальные результаты по теплопроводности представлены на рис. 3. Температурная зависимость  $\kappa(T)$  в исследованном интервале температур 50–300 К слабая и имеет максимум в области  $T \sim 160$  К. При  $T = 300$  К значение  $\kappa$  составило  $123 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

В области комнатных температур абсолютное значение теплопроводности исследованного нами материала попадает в интервал значений  $\kappa(T)$  для образцов с различным содержанием  $Y_2O_3$  [2] и близко к случаю 1% добавки  $Y_2O_3$ .

В настоящей работе при  $T = 3.5$  К методом тепловых импульсов применительно к исследованию керамических материалов [8] был оценен эффективный коэффициент диффузии тепловых фононов. Он оказался равным  $D_{\text{эф}} = 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Для вычисления по этим данным коэффициента теплопро-

водности мы экстраполировали кривую теплоемкости (рис. 2) в область гелиевых температур. Учтем, что кристаллы AlN имеют структуру алмаза. Поведение температуры Дебая  $\Theta(T)$  для подобных кристаллов достаточно хорошо изучено: в области температур  $T = \Theta/20$  имеется глубокий минимум, а при более низких температурах  $\Theta$  возрастает до значения, близкого к тому, которое достигается при  $T \cong \Theta$  [9]. Поэтому можно полагать, что значение  $\Theta$  в области гелиевых температур приближается к  $\Theta = 1000$  К. Погрешность в определении  $\Theta$  при этом не превысит 10–20% [9]. Поскольку при гелиевых температурах закон Дебая  $C \sim (T/\Theta)^3$  выполняется хорошо, очевидно, что при погрешности в 10% для  $\Theta$  мы получим погрешность для  $C$  порядка 30%, а при погрешности  $\Theta$  в 20% погрешность для  $C \sim 70\%$ . Таким образом, определяя теплоемкость с использованием значения  $\Theta = 1000$  К, мы можем ошибаться не более чем в 1.5–2 раза. Значение теплоемкости, полученное таким образом, равно  $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при  $T = 3.5$  К.

Отсюда по известному соотношению  $\kappa = C_v D_p$  имеем  $\kappa \cong (1.5-2.0) \cdot 10^{-1} \text{ W} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$ . Полученное значение величины теплопроводности хорошо коррелирует с данными, например, для керамики  $Al_2O_3$  с аналогичными размерами зерен частиц [10], когда, как и в нашем случае, длина свободного пробега фононов ограничена размерами частиц керамики и

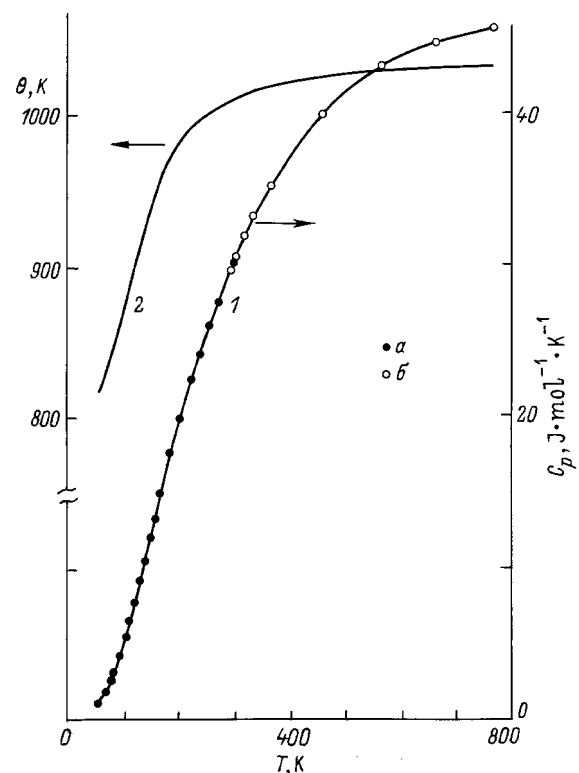


Рис. 2. Теплоемкость  $C_p$  (1) и характеристическая температура Дебая  $\Theta$  (2) AlN в интервале температур 0–800 К.  $a$  — данные настоящей работы,  $b$  — данные [2].

определяется рассеянием на межзеренных границах, а не свойствами самих зерен, внутри которых движение фононов баллистическое.

Весь ансамбль значений теплопроводности можно аппроксимировать одной кривой, которая имеет характерный колоколообразный вид. При низких температурах  $\kappa \sim T^3$ , правее же максимума спад теплопроводности довольно медленный,  $\kappa \sim T^{-0.7}$  при проведении аппроксимационной линии к точке при  $T \cong 770$  К, когда теплопроводности керамик состава 1–10%  $Y_2O_3$  мало различаются [2].

Результаты рентгеновских измерений представлены на рис. 4. Из полученных данных видно, что в области температур ниже 140 К имеет место сжатие кристаллической решетки вдоль направлений  $a$  и  $c$ . Наличие в области низких температур отрицательного КТР характерно для полупроводниковых соединений  $A^3B^5$  с тетраэдрическими связями и объясняется тем, что дисперсионные кривые для такого типа соединений, соответствующие поперечным акустическим колебаниям, имеют горизонтальный участок вблизи границы зоны Бриллюэна [11].

Значения коэффициента линейного термического расширения в направлениях  $a$  и  $c$  при  $T = 300$  К составили  $2.9 \cdot 10^{-6}$  и  $3.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно. Для уточнения абсолютной величины параметра решетки и сравнения материалов образцы, использованные соответственно при рентгеновских измерениях

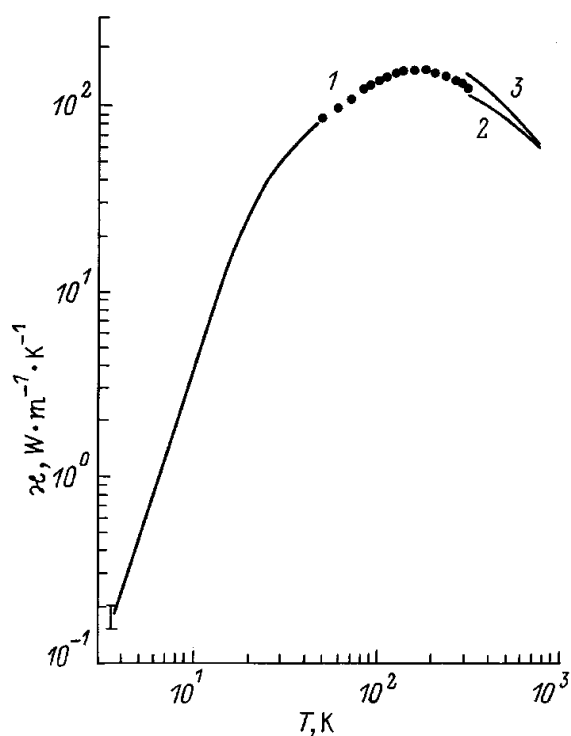


Рис. 3. Теплопроводность  $\kappa(T)$  AlN. 1 — данные настоящей работы, 2 и 3 —  $\kappa(T)$  для 1 и 10%  $Y_2O_3$  соответственно [2], 4 — экстраполяция в область  $T = 3.5$  К.

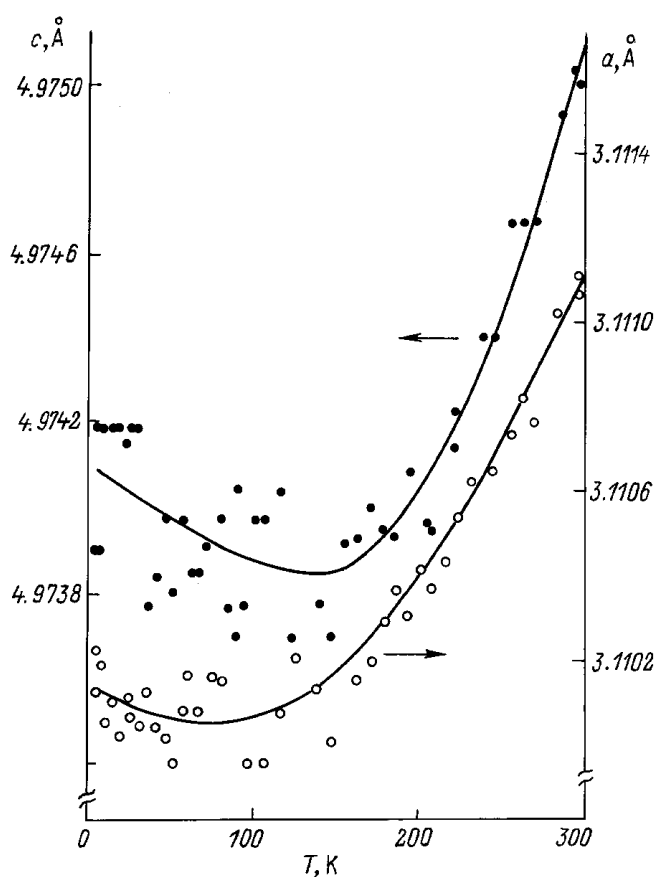


Рис. 4. Температурная зависимость параметров решетки AlN.

и определении теплопроводности, были истерты в порошок, и на них при комнатной температуре была снята зависимость интенсивность–угол дифракции. При этом использовалась трубка с железным анодом. Обе диаграммы оказались практически идентичными, хотя интенсивность на образце, изготовленном при более низкой температуре, была в 2–3 раза ниже. Параметр решетки  $c$  определялся по рефлексу (211), соответствующему углу отражения  $76.0^\circ$ , и составил в обоих случаях  $4.9751 \text{ \AA}$ , что согласуется со справочными данными ( $4.975 \text{ \AA}$  [12]). Полученная нами величина на  $0.002\text{--}0.003 \text{ \AA}$  меньше представленной авторами [2]. Такое расхождение нельзя объяснить различием примесного состава, которое в случае керамических образцов в рентгеновских данных проявляется слабо. Оно может быть обусловлено деталями технологического процесса приготовления образцов исследованной керамики.

В заключение отметим, что полученные в работе и с учетом литературных данных кривые теплоемкости и теплопроводности в широком интервале температур позволяют проводить целенаправленный анализ влияния межзеренных границ через технологические процессы на важнейшие параметры керамики AlN.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-02-05504).

## Список литературы

- [1] L. Michalowsky, G. Riedel. *Keramische Zeitschrift* **39**, 3, 162 (1987).
- [2] P.S. de Baranda, A.K. Knudsen, E. Ruh. *J. Am. Cer. Soc.* **77**, 7, 1846 (1994).
- [3] Ching-Fong Chen, M.E. Perisse, A.F. Ramirez, N.P. Padture, H.M. Cham. *J. Mater. Sci.* **29**, 1595 (1994).
- [4] Н.Н. Сирота, А.М. Антюхов, В.В. Новиков, В.А. Федоров. *ДАН СССР* **259**, 2, 362 (1981).
- [5] П.А. Попов. Автореф. канд. дис. Брянск (1993).
- [6] А.А. Сидоров. Автореф. канд. дис. Брянск (1987).
- [7] С.Н. Иванов, Г.В. Егоров, П.А. Попов. *ФТТ* **34**, 3599 (1992).
- [8] С.Н. Иванов, А.Г. Козорцев, А.В. Таранов, Е.Н. Хазанов. *ЖЭТФ* **102**, 2, 600 (1992).
- [9] Дж. Слэтер. *Диэлектрики, полупроводники, металлы*. Мир, М. (1969). 647 с.
- [10] J.E. Graebner, V. Golding. *Phys. Rev.* **B34**, 8, 5788 (1981).
- [11] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел*. Наука, М. (1974). 292 с.
- [12] Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. Гос. изд-во физ.-мат. лит. М. (1961). 863 с.