

ТЕПЛОВЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КЕРАМИК ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г.Г.ГАДЖИЕВ, Ш.М.ИСМАИЛОВ, М.М-Р. МАГОМЕДОВ, М.М. ХАМИДОВ

Институт физики  
Дагестанского научного центра РАН,  
367003, ул. М.Ярагского 94, Махачкала, Россия

Исследованы тепловые (теплопроводность, коэффициент теплового расширения, теплоемкость) и упругие (скорость распространения продольных и поперечных УЗ, модули всестороннего сжатия и сдвига) керамики SiC, AlN, ZnO в зависимости от температуры (300-1200K) и пористости (P=0; 2.5; 5; 10; 15; 21%). Предложены формулы, удовлетворительно описывающие зависимость исследованных параметров от температуры и пористости.

Heat and elastic properties of semiconductor ceramics at high temperatures are investigated. Thermal properties (thermal conductivity, thermal expansion coefficient, heat capacity) and elastic properties (a velocity of longitudinal and transversal waves, Young modulus, modulus of compressibility and shifts) of ceramics SiC, AlN, ZnO are investigated in the dependence on temperature (300-1200K) and porosity (P=0; 2.5; 5; 10; 15; 21%). The formulas sufficiently describing a dependency of studied parameters upon the temperature and porosity are.

В данной работе представлены экспериментальные данные комплексного исследования теплофизических (теплопроводность-λ, КТР, удельная теплоемкость-C<sub>p</sub>) и упругих (скорости распространения продольных-υ<sub>L</sub> и поперечных-υ<sub>S</sub> ультразвуковых волн (УЗ), модулей Юнга-E, всестороннего сжатия-B, сдвига-G) свойств керамик на основе карбида кремния-SiC, нитрида алюминия-AlN, от концентрации примесей, температуры (300-1200K) и пористости (P=0; 2.5; 5; 10; 15; 21%).

Измерения λ проводились абсолютным компенсационным методом в стационарном тепловом режиме, разработанный Х.И.Амирхановым [1]. Для расширения температурного интервала в качестве компенсатора был использован сульфид гадолиния, который выдерживал температуру и цикличность до 1200K [2]. КТР измерялся методом емкостной дилатометрии [3] с чувствительностью 10<sup>-9</sup>м, скорость звука-эхо-импульсным методом [4], C<sub>p</sub>- на установке фирмы "Ceteram".

Керамические изделия из карбида кремния, нитрида алюминия и оксида цинка привлекают к себе внимание специалистов, особенно в области микроэлектроники уникальным сочетанием физико-химических свойств - высокая теплопроводность термостойкость и электросопротивление [6,7].

В отличие от монокристаллов и поликристаллических образцов, полученных методом плавки, керамику можно получать с заданными физическими свойствами и размерами. При горячем прессовании и дальнейшем отжиге можно получать образцы заданных размеров и пористости.

На рис.1 представлена температурная зависимость теплопроводности и КТР SiC, AlN и ZnO при нулевой пористости.

Теплопроводность всех составов (эффективная теплопроводность) с температурой уменьшается как λ~T<sup>n</sup> (n=0.98-0.96). Такое отклонение λ от закона Эйкена λ~T<sup>1</sup> связано наличием в керамиках неконтролируемых примесей, которые влияют не только на величину, но и на характер температурной зависимости теплопроводности.

Анализ экспериментальных данных температурной зависимости теплопроводности показывает, что наиболее удовлетворительно температурную зависимость λ опи-

сывается формулой Дугдайла-Магдональда-λ=1/3rBυ(γ<sup>2</sup>T)<sup>-1</sup> где, r-постоянная решетки, υ-средняя скорость распространения УЗ, γ-постоянная Грюнайзена, B-модуль всестороннего сжатия.

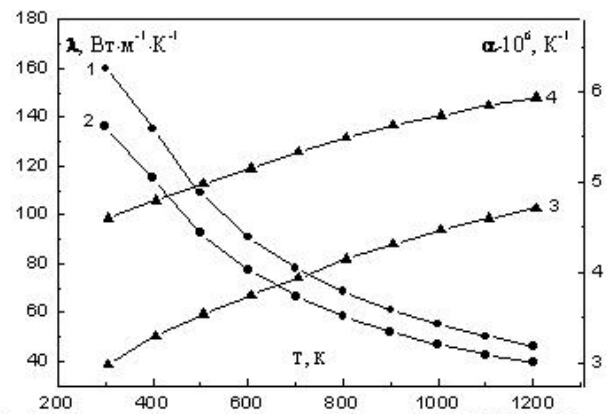


Рис.1 Температурная зависимость теплопроводности: 1 – SiC, 2-AlN и КТР; 3 –SiC, 4 - AlN

Особый интерес представляло влияние примесей оксида бериллия (BeO) на тепловые и упругие свойства. Введение до 1.4% BeO повышает его теплопроводность, скорости звука, упругих параметров, микротвердости более чем в 1.5 раза, а КТР имеет минимум (рис.2).

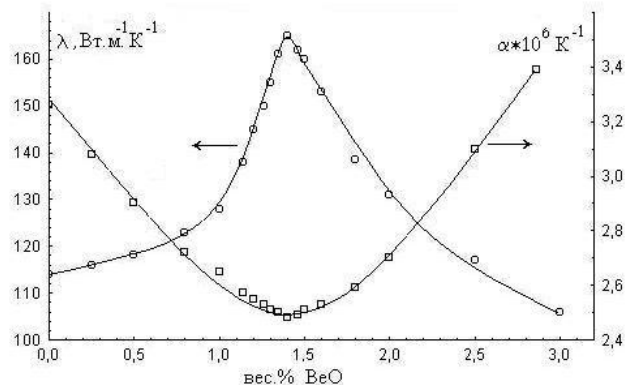


Рис.2 Зависимость теплопроводности и КТР от концентрации оксида бериллия (P=5%)

Эффективная теплопроводность поликристаллического SiC и керамики на его основе в значительной степени зависит от плотности упаковки карбидной фазы, так как передача тепла происходит в основном по зернам SiC, при этом атомы бериллия вследствие соразмерности с атомами кремния могут распределяться по вакансиям Si. Атомы же BeO заполняют межкристаллитное простран-

ство, растекаясь в основном по границам раздела зерен карбидной фазы (как бы заполняя их). Это подтверждается и ростом электросопротивления с введением BeO. Примеси оксида бериллия создают в объеме образцов по границам раздела зерен SiC вроде сетки, которая изолирует зерна карбида кремния, повышая его электросопротивление [5].

Таблица.1

. Тепловые и упругие свойства керамик при 300К.

Парам.	Пористость %					
	0	2.5	5	10	15	21
$\lambda, \text{Вт.м}^{-1}\text{К}^{-1}$	SiC					
	160	145	131	107	88	69
$\alpha \cdot 10^6 \text{К}^{-1}$	3.0	3.19	3.35	3.68	4.0	4.25
$C_p, \text{Дж(кг}\cdot\text{К)}^{-1}$	675	678	680	686	691	697
$\nu_l, \text{км.с}^{-1}$	12.146	11.62	11.30	10.76	10.325	9.54
$\nu_s, \text{км.с}^{-1}$	7.657	7.323	7.127	6.685	6.509	6.203
$\nu$	8.425	8.057	7.836	7.465	7.162	6.825
E, ГПа	416	378	341	280	228	180
B, ГПа	208	197	172	141	115	89
G, ГПа	176	160	132	119	98	77
$\mu$ , ГПа	0.71	0.171	0.171	0.171	0.172	0.172
$\gamma$ , ГПа	0.70	0.72	0.73	0.75	0.77	0,80
AlN						
$\lambda, \text{Вт.м}^{-1}\text{К}^{-1}$	138	125	113	92	76	58
$\alpha \cdot 10^6 \text{К}^{-1}$	4.60	4.74	4.95	5.29	5.58	5.84
$C_p, \text{Дж(кг}\cdot\text{К)}^{-1}$	739	742	745	751	757	764
$\nu_l, \text{км.с}^{-1}$	10.484	10.030	9.756	9.321	8.917	8.545
$\nu_s, \text{км.с}^{-1}$	6.126	5.859	5.700	5.430	5.210	4.962
$\nu$	7.40	7.07	6.882	6.557	6.290	6.00
E, ГПа	305	276.23	251	216	189	156
B, ГПа	198	178	162	140	121	101
G, ГПа	122	109	100	86	75	62
$\mu$ , ГПа	0.255	0.255	0.256	0.256	0.256	0.256
$\gamma$ , ГПа	0.90	0/92	0.94	0.97	1.00	1.03
ZnO						
$\lambda, \text{Вт.м}^{-1}\text{К}^{-1}$	36	32.6	29/5	24.2	19.6	15.5
$\alpha \cdot 10^6 \text{К}^{-1}$	4.78	4.95	5.10	5.50	5.82	6.15
$C_p, \text{Дж(кг}\cdot\text{К)}^{-1}$	496	498	500	503	508	513
$\nu_l, \text{км.с}^{-1}$	6.015	5.753	5.504	5.33	5.115	4.873
$\nu_s, \text{км.с}^{-1}$	2.790	2.668	2.600	2.472	2.372	2.260
$\nu$	3.286	3.144	3.057	2.912	2.794	2.662
E, ГПа	123	110	102	87.4	76.3	62.8
B, ГПа	143	128	119	101.5	88.6	73.0
G, ГПа	46	41.1	38.2	32.7	28.5	23.5
$\mu$ , ГПа	0.363	0.363	0.363	0.363	0.363	0.363
$\gamma$ , ГПа	0.690	0.70	0.72	0.73	0.74	

Интерес представляло поведение тепловых и упругих свойств твердых растворов SiC-AlN, которые образуют непрерывный ряд твердых растворов  $\text{SiC}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x=0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9; 1.0$ ).

В отличие от полупроводниковых твердых растворов (теллур-селен, германий-кремний и т.д.), где вблизи 50% одного из компонент наблюдается минимум  $\lambda$ , упругих параметров и максимума КТР, данная система имеет свои отличительные особенности. При любых температурах и

пористости теплопроводность, скорость звука, модули упругости от SiC к AlN уменьшаются почти линейно (таб.1), а КТР растет линейно.

Карбид кремния и нитрид алюминия по атомным весам отличаются незначительно, и дефект масс незначительно влияет на величину  $\lambda$ . Основной же вклад в рассеяние фононов вносят изменение упругих параметров решетки.

## ТЕПЛОВЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КЕРАМИК ПРИ ВЫСОКИХ .....

Исследовано влияние пористости на тепловые и упругие свойства исследованных керамик. Измерения проводились на образцах с пористостью ( $P=2.5; 5; 10; 15; 20; 21\%$ ) (таб.2).

Анализ экспериментальных данных показывает, что для всех исследованных составов керамик (для случая закрытых пор  $P \leq 25\%$ )  $\lambda$  уменьшается экспоненциально  $\lambda = \lambda_0 \exp(-bP)$ , где  $\lambda_0$ -теплопроводность беспористой керамики ( $b=4.0 \pm 0.2$ ). Скорость распространения УЗ, удовлетворительно описывается формулой  $v = v_0(1-P^{2/3})^{1/2}$ . По экспериментальным данным скоростей распространения УЗ волн были рассчитаны модули упругости. С ростом пористости модули упругости уменьшаются как  $B = B_0[(1-P)(1-P^{2/3})]$ , где  $B_0$ -модули упругости беспористой керамики.

Имеется неопределенность зависимости КТР от пористости. Одни авторы [8] считают, что КТР не зависит от пористости, другие же [9], что КТР с ростом пористости уменьшается. Однако, по данным модулей упругости, теплоемкости, теплопроводности КТР должен увеличиваться, что подтверждается расчетными формулами [10,11]

$$\alpha = 1/3(3\kappa\gamma/BV_a)(T_E/T)^2 \exp(T_E/T) / [\exp(T_E/T) - 1]^2$$

и

$$\alpha = C_p(3EV_a B)^{-1/3}$$

Здесь  $T_E = 3/4 \Theta$ -температура Энштейна,  $\kappa$ - постоянная Больцмана,  $V_a$  -атомный объем,  $E$ -энергия межатомной связи.

Экспериментальные данные температурной зависимости коэффициента линейного расширения удовлетворительно описывается как:  $\alpha = a \cdot 10^{-6} + b \cdot 10^{-7} T + c \cdot 10^{-12} T^2 - d \cdot 10^{-14} T^3$ , где  $a, b, c$  - постоянные. Исследование удельной теплоемкости при постоянном давлении в зависимости от пористости показала, что она с пористостью растет незначительно, а температурная зависимость всех исследованных керамик удовлетворительно описывается формулой:  $C_p = a + bT - cT^2$ , где  $a, b, c$  постоянные.

Экспериментальные данные температурной зависимости скоростей УЗ, модулей упругости независимо от их пористости удовлетворительно описывается как:

$$M(T) = M_0 + \beta(T^2 - 300^2),$$

где  $\beta$ -коэффициент.

Таблица.2.

Зависимость тепловых и упругих свойств керамик от температуры и пористости

Керамика	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$					$\alpha \cdot 10^6, \text{К}^{-1}$				
	Пористость, %					Пористость, %				
	2,5	5	10	15	21	2,5	5	10	15	21
<b>600K</b>										
SiC	73	66	55	44	34	3.96	4.11	4.38	4.64	4.92
AlN	63	56	47	38	29	4.98	3.13	5.4	5.66	5.93
0.5SiC-0.5AlN	68	61	51	41	31.5	4.31	4.45	4.72	4.98	5.25
ZnO	16.2	14.9	12.2	10.3	7.4	7.36	7.3	7.45	7.6	7.76
<b>900K</b>										
SiC	49	44	37	30	23	4.55	4.71	4.97	5.22	5.49
AlN	42	38	31	26	19	4.60	4.77	5.04	5.30	5.58
0.5SiC-0.5AlN	45.6	41.4	34.3	28.1	21.4	5.52	5.68	5.94	6.19	6.46
ZnO	10.6	9.29	8.26	6.16	5.06	7.82	7.92	8.05	8.19	8.32
<b>1200K</b>										
SiC	37	33	28	23	18	4.95	5.11	5.37	5.63	5.89
AlN	32	29	24	20	16	6.62	6.76	7.02	7.26	7.51
0.5SiC-0.5AlN	34.7	31.4	26.3	21.9	17.4	5.98	6.11	6.35	6.58	6.82
ZnO	9.22	8.5	6.27	5.53	4.32	8.25	8.37	8.50	8.64	8.79
<b><math>v, \text{км}\cdot\text{с}^{-1}</math></b>										
<b>B, ГПа</b>										
<b>600K</b>										
SiC	8.04	7.79	7.14	6.92	6.68	202	185	176	146	131
AlN	6.12	5.96	5.67	5.44	5.24	187	172	148	135	122
0.5SiC-0.5AlN	6.89	6.70	6.38	6.12	5.24	195	182	160	146	130
ZnO	2.88	2.50	2.32	2.12	1.98	96	92	86	81	75
<b>900K</b>										
SiC	7.70	7.49	7.13	6.85	6.60	196	180	155	142	128
AlN	5.95	5.79	5.52	5.29	5.10	178	155	143	129	117
0.5SiC-0.5AlN	6.70	6.51	6.21	5.96	5.70	182	171	158	145	132
ZnO	2.81	2.59	2.22	2.02	1.84	92	88	80	74	67
<b>1200K</b>										
SiC	7.36	7.16	6.21	5.95	5.68	187	172	150	136	122
AlN	5.93	5.77	5.49	5.27	5.03	172	158	140	124	112
0.5SiC-0.5AlN	6.50	6.32	6.02	5.78	5.51	182	169	145	131	118
ZnO	2.65	2.45	2.31	2.28	2.18	87	83.2	75.2	63	57

- 
- [1]. *Х.И.Амирханов, Г.Г.Гаджиев, Я.Б.Магомедов, П.В.Попов* Методики определения теплопроводности полупроводников и их расплавов в диапазоне температур 300-900К. Аттестат ГССТД №66. 1986.
- [2]. *Я.Б.Магомедов, Г.Г.Гаджиев* ТВТ. 1990.Т.28.№1. С.185-186.
- [3]. *М-Р. М.Магомедов, И.К.Камилов, Ш.М.Исмаилов и др.* Термоэлектрики и их применение. С-Петербург. 2000.С241.
- [4]. *А.Е.Колесников* Ультразвуковые измерения. М.: Радио. 1970.237С.
- [5]. *В.Г.Кулич, Т.А.Оситинская* Сверхтвердые материалы. 1988.№6.С.18.
- [6]. *Ю.Ю.Дзядыкевич* Сверхтвердые материалы. 1982.№1.С.26.
- [7]. *А.В.Добрынин* Неорг.мат. 1992.Т.28.№7.с.1340.
- [8]. *В.В.Скорород* Порошковая металлургия.1995.№1.С53.
- [9]. *Г.Н.Дульнев, В.В.Новиков* Процессы переноса в неоднородных средах. Л.:Энергоатомиздат.1991. 224С.
- [10]. *H.Ledbetter* Int. J. of Thermoph. 1991. V.12.№4.P.637.
- [11]. *Д.Ш.Цагарейшвили* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба.1997. 251С.

*Received: 08.02.2007*