

Получение, структура, свойства

УДК 666.3:539.5

Т. О. Прихна*, Т. Б. Сербенюк, В. Б. Свердун,
В. І. Часник, М. В. Карпець, Т. В. Басюк (м. Київ)
Делліх Я. (Йена, Німеччина)
*prikhna@mail.ru

Закономірності формування структури керамічних матеріалів на основі AlN–SiC

Методом вільного спікання одержано композиційні матеріали на основі AlN–SiC. Встановлено, що при формуванні структури AlN–SiC– $Y_3Al_5O_{12}$ алюмо-ітрієвий гранат розміщується по границям зерен SiC і AlN, перешкоджаючи взаємній розчинності AlN–SiC. Визначено, що збільшення кількості SiC від 20 до 50 % (за масою) приводить до зміни параметрів a (від 0,49821 до 0,49837 нм) і c (від 0,5046 до 0,498 нм) кристалічної ґратки AlN та до зростання поглинаючої здатності композита від 8,8 до 31,4 дБ/см (на частотах 9,5–10,5 ГГц).

Ключові слова: композит, AlN, SiC, мікроструктура, поглинаюча здатність, параметри кристалічної ґратки, матеріал-поглинач.

ВСТУП

Стрімкий розвиток вакуумної електроніки і необхідність забезпечення ефективної і надійної роботи електронних приладів обумовлюють необхідність створення нових легких, нетоксичних матеріалів із заданими функціональними властивостями. Це, в першу чергу, стосується матеріалів-поглиначів, до яких висувається наступний комплекс вимог: матеріали повинні мати високу поглинаючу здатність, бути високощільними і непровідними для протікання постійного струму, мати необхідний для роботи вакуумного приладу рівень механічних властивостей та теплопровідності. Саме за таких умов можливо забезпечити надійну роботу НВЧ-приладів.

Серед відомих матеріалів-поглиначів електромагнітного випромінювання у мікрохвильовому діапазоні 5–15 ГГц найбільш поширеними є матеріали на основі BeO [1] завдяки високій теплопровідності оксиду берилію (220–240 Вт/(м·К)) [2], і випуск яких через надзвичайно високу токсичність останнього є обмеженим. Для застосування в електроніці ефективні такі матеріали-поглиначі, як КТ-30 (Al₂O₃, TiO₂, MgO) [3], 2БТ-9П (В₂Ti₇O₂₀) [4]. Але їхні функціональні властивості істотно погіршуються через нагрівання під час

роботи, що зумовлюються їхньою низькою (5 Вт/(м·К)) теплопровідністю. Протягом останніх років виробы з нітриду алюмінію завдяки високій теплопровідності (до 160 Вт/м·К) [5] та діелектричним властивостям ефективно використовуються в області вакуумної електроніки як матеріали-поглиначі, зокрема, в лампах бігучої хвилі (ЛБХ). З метою підвищення механічних властивостей було створено матеріали на основі AlN з добавками тугоплавких металів Mo, W та Fe [6–8]. Матеріали на основі AlN–Mo та AlN–W мають ступінь поглинання 17–25 і 17–24 дБ/см на частоті 10 ГГц і теплопровідність 80–100 і 100–120 Вт/(м·К) відповідно [6], а матеріали на основі AlN–Fe характеризуються поглинаючою здатністю близько 50 дБ/см [8].

На створення матеріалу-поглинача на основі AlN–SiC авторів наштовхнула принципова здатність до поглинання матеріалів, які містять SiC, зокрема композити на основі BeO–SiC [1, 9, 10]. Ультра- та нанодисперсні зерна SiC також здатні поглинати електромагнітну енергію на частотах 2–18 ГГц [11]. Незважаючи на те, що при додаванні 50–70 % (за масою) SiC до AlN теплопровідність композитів знижується до 73 Вт/(м·К) [12], такі матеріали все ж здатні задовольнити вимогам, що висувають до матеріалів-поглиначів. Але не дивлячись на те, що матеріали на основі AlN–SiC широко використовують як конструкційні, можливість їх використання в якості матеріалів-поглиначів не досліджували.

В результаті проведених досліджень було створено композиційний матеріал на основі AlN–SiC з комплексом властивостей, що забезпечують його використання як матеріалу-поглинача в НВЧ-приладах (ЛБХ, клістронах та магнетронах). Матеріал є нетоксичним, має малу питому вагу, високу поглинаючу здатність, високий рівень механічних властивостей та достатню теплопровідність для роботи в НВЧ-приладах середньої та великої потужності.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Як вихідну шихту використовували суміш порошків на основі нітриду алюмінію (дисперсністю 4 мкм) з додаванням оксиду ітрію (дисперсністю 4 мкм, у кількості 4 % (за масою)) та карбіду кремнію (дисперсністю 28 мкм, у кількості від 20 до 50 % (за масою)). Оксид ітрію додавали з метою активації процесу спікання нітриду алюмінію. Компоненти шихти змішували та подрібнювали у планетарному активаторі та компактували у зразки необхідних форми та розмірів ізостатичним пресуванням під тиском 300 МПа. Одержані компакти спікали в атмосфері азоту під тиском 0,12 МПа при температурі 1900 °С протягом 60 хв.

Структуру спечених зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу SEM ZEISS EVO 50XVP, JXA 88002 у режимах SEI (Secondary Electron Image) та COMPO (Back Scattered Electron Image (Composition)) з використанням мікрорентгеноспектрального аналізу.

Фазовий аналіз зразків та дослідження їх кристалічних структур проводили методом рентгенівської порошкової дифракції з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 при кімнатній температурі. Для досліджень використовувалось $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 1,54156 \text{ \AA}$), зйомку проводили в діапазоні кутів $2\theta = 18^\circ\text{--}88^\circ$, із кроком сканування $0,05^\circ$ та часом експозиції в одній точці 2–4 с. Для аналізу експериментальних даних було використано пакет програм WinCell, в якому реалізовано уточнення повнопрофільним методом Рітвельда.

Вимірювання рівня затухання НВЧ-хвиль в кільці поглиначи проводили на панорамному вимірювачі КСВН Р2-61, який працює в частотному діапазоні 8–12 ГГц, детально методика вимірювань описана в [13].

Результати та обговорення

Аналіз спечених зразків показав, що композиційні матеріали, які виготовлено на основі $\text{AlN}(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-SiC}$, складаються з матричної фази AlN з рівномірно розподіленими в ній включеннями SiC та зернами алюмоітрієвого гранату $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ навколо них (рис. 1). Рентгенофазовий аналіз із застосуванням метода Рітвельда показав, що структура розроблених композиційних матеріалів містить фази AlN –2H, SiC –6H, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (рис. 2). Фаза карбиду кремнію, як і у вихідному порошку, представлена модифікацією $\alpha\text{-SiC}$, політипом 6H. Це узгоджується з літературним даними [14], згідно яких політип 6H $\alpha\text{-SiC}$ існує при температурах 1600–2000 °С. Таким чином, можна відмітити, що зміни модифікації або зміни політипів карбиду кремнію в процесі синтезу матеріалу не відбулося (див. рис. 2).

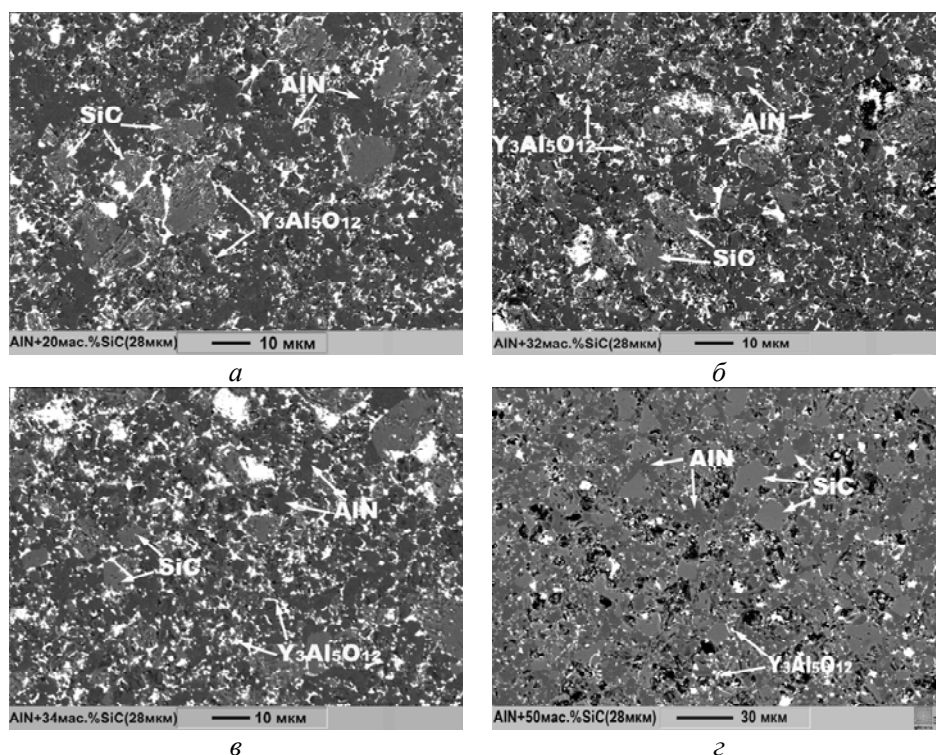


Рис. 1. Мікроструктура композитів, що синтезовано на основі AlN-SiC , з вмістом $\alpha\text{-SiC}$ 20 (а), 32 (б), 34 (в), 50 (з) % (за масою).

Дослідження структури методами дифракційного рентгенофазового аналізу та SEM мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що Y_2O_3 взаємодіє з AlN з утворенням алюмоітрієвого гранату ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), який формується по границям зерен SiC (на рис. 1, а–в його включення виглядають найбільшими).

У випадку додавання 20 % (за масою) SiC (див. рис. 1, а) чітко видно, що контактів між зернами SiC немає, оскільки зерна SiC , що виглядають світло-сірими на зображенні структури, повністю оточені матричною фазою AlN , яка виглядає темно-сірою або прошарками алюмоітрієвого гранату, що є

найбільшими. По границям SiC розташований $Y_3Al_5O_{12}$, який відділяє зерна SiC від AlN. При вмісті 20 % (за масою) карбиду кремнію включення карбиду кремнію мали середній розмір 15–20 мкм.

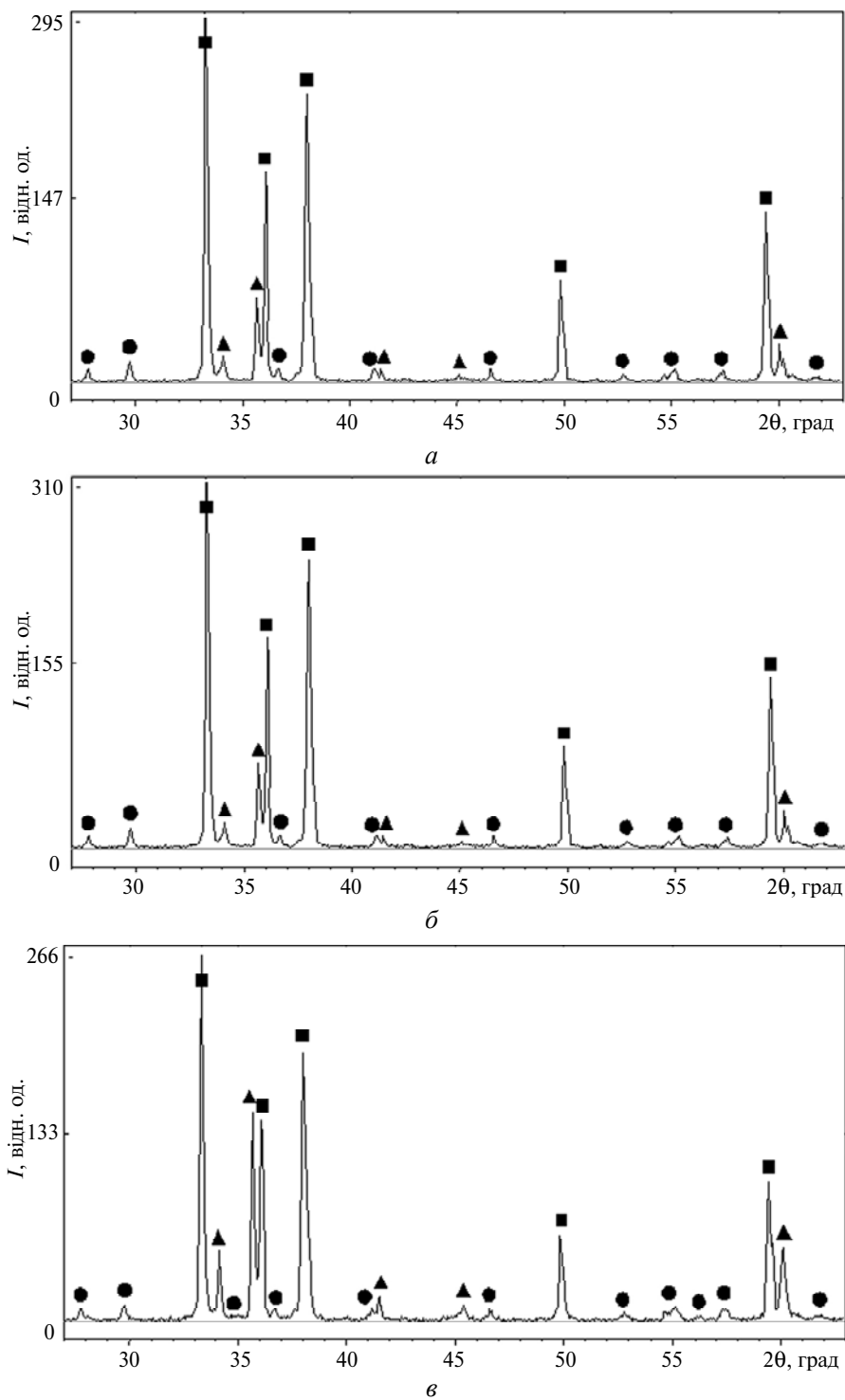


Рис. 2. Рентгенограми композиційного матеріалу на основі AlN-SiC з вмістом α -SiC 20 (а), 32 (б), 34 (в) і 50 (г) % (за масою): AlN (■), SiC (▲), $Al_3Y_5O_{12}$ (●), Y_2O_3 (★).

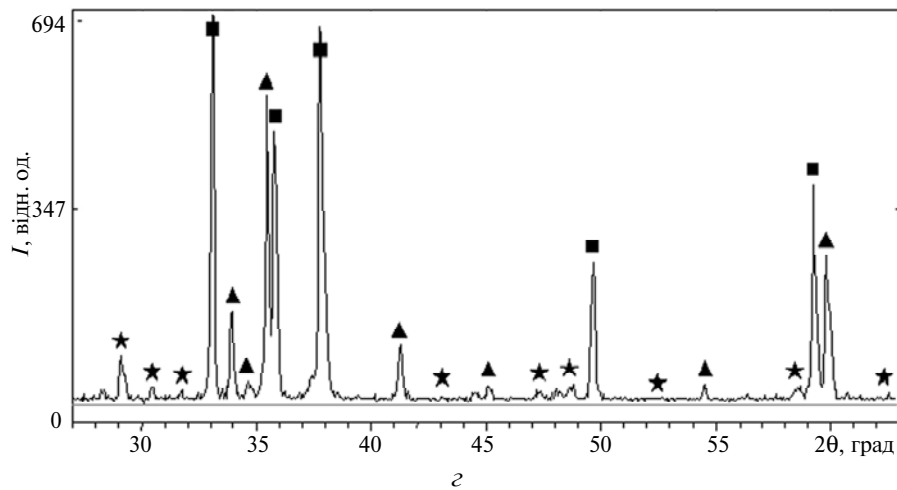


Рис. 2. (Продовження).

Таблиця 1. Склад композитів на основі AlN-SiC та періоди ґраток його фаз-складових

Склад композиційних матеріалів, % (за масою)	Фаза	Вміст, % (за масою)	Періоди кристалічної ґратки, нм	
			a	c
AlN(4Y ₂ O ₃) + 20SiC	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4,61	1,20156	–
	AlN-2H	82,63	0,31110	0,49821
	SiC-6H	12,76	0,30822	1,51150
AlN(4Y ₂ O ₃) + 32SiC	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4,63	1,20050	–
	AlN-2H	71,06	0,31089	0,49823
	SiC-6H	24,31	0,30799	1,51135
AlN(4Y ₂ O ₃) + 34SiC	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4,81	1,20000	–
	AlN-2H	66,17	0,31000	0,49000
	SiC-6H	29,02	0,30700	1,51100
AlN(4Y ₂ O ₃) + 50SiC	Y ₂ O ₃	0,88	1,05430	–
	AlN-2H	64,78	0,31070	0,49837
	SiC-6H	34,34	0,30787	1,51059

При збільшенні вмісту SiC до 32 і 34 % (за масою) (див. рис. 1, б і в відповідно) у структурі композиційних матеріалів спостерігається істотно більша кількість світло-сірої фази карбиду кремнію, але фази нітриду алюмінію та алюмо-ітрієвого гранату ще достатньо, щоб запобігти взаємній розчинності AlN-SiC між нітридом алюмінію і карбідом кремнію. Середній розмір включень SiC знаходиться в межах 5–10 мкм, а середній розмір пор в композиті – 5–6 мкм.

Встановлено, що при формуванні структури AlN-SiC-Al₃Y₅O₁₂(Y₂O₃) зі збільшенням кількості SiC від 20 до 50 % (за масою) (див. рис. 2, рис. 3 та табл. 1) відбувається зростання параметру c кристалічної ґратки AlN від 0,49821 до 0,49837 нм (на 0,00016 нм) та зменшення параметра a від 0,31110 до 0,31070 нм (на 0,00040 нм) (див. табл. 1). З рис. 3 видно, що зміна параме-

трів кристалічної ґратки AlN відбувається лінійно зі збільшенням вмісту SiC. Для порівняння на рис. 3 наведено подібну зміну параметрів кристалічної ґратки AlN, що спостерігали в [15]. Лінійна залежність параметрів кристалічної ґратки підтверджується і в [16], автори якої стверджують, що у всьому діапазоні зміни складу твердих розчинів $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ параметри кристалічної ґратки змінюються за лінійним законом, однак на значно більшу величину: параметр a збільшується від 0,3078 до 0,3114 нм (на 0,0036 нм), а параметр c зменшується 0,5046 нм до 0,498 нм (на 0,0068 нм) зі збільшенням вмісту AlN від 0 до 100 % (моль). В [16] встановлено, що параметр кристалічної ґратки твердих розчинів $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ a збільшується від 0,3078 нм до 0,3115 нм (на 0,0037), а параметр c зменшується від 0,5046 нм до 0,498 нм (0,0068) з ростом x від 0 до 100 % (моль). Також в [17] встановлено, що параметри ґратки твердих розчинів $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ залежать від їх складу і підкорюються лінійному закону, що підтверджується зсувом рентгенівських дифракційних ліній, які характеризують тверді розчини, відносно дифракційних ліній чистого SiC і AlN. Незначну зміну параметрів кристалічної ґратки у нашому випадку можна пояснити тим, що формування зерен $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ на границі зерен AlN і SiC перешкоджають протіканню процесів дифузії.

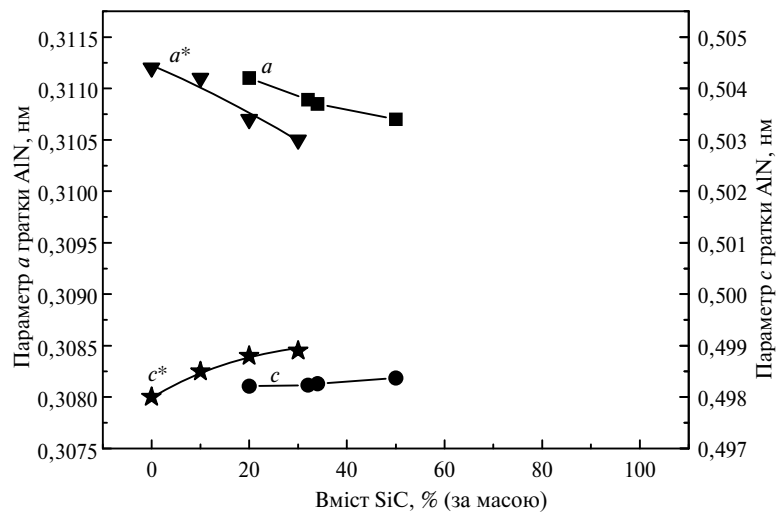


Рис. 3. Зміна параметрів ґратки a і c AlN (2H) в залежності від вмісту SiC(6H) у порівнянні з літературними даними [15] (a^* , c^*) для твердих розчинів $(\text{SiC}(2\text{H}))_{1-x}(\text{AlN}(2\text{H}))_x$.

Вимірювання поглинання електромагнітної енергії в діапазоні частот 9,5–10,5 ГГц показали наступне. Коефіцієнт поглинання L (дБ/см) зразків композита на основі AlN–SiC зростає майже лінійно при збільшенні вмісту карбіду кремнію. Так, для матеріалів з вмістом 20–50 % (за масою) SiC, з вихідною дисперсністю 28 мкм значення коефіцієнта електромагнітного поглинання лежать у межах 8,8–31,4 дБ/см (рис. 4) на частоті 9,5–10,5 ГГц і максимальне значення поглинання електромагнітної енергії досягається при вмісті 50 % (за масою) SiC у композиті. Така залежність пояснюється тим, що за умови, коли композит є непровідним при пропусканні крізь нього постійного струму, рівень поглинання електромагнітної енергії в двофазних композитах завжди збільшується з ростом концентрації частинок провідної або напівпровідної фази до порогу перколяції [18]. В попередніх роботах [19, 20] авторами наведено результати вимірювання теплопровідності та мікротвердості композиційних матеріалів. Теплопровідність композитів зростала з підвищенням вмі-

сту SiC до 50 % (за масою) і знаходилась у межах 58–73 Вт/(м·К), а значення твердості HV при навантаженні 150 Н коливались в межах 12,5–13,1 ГПа.

Отже, вперше показано, що рівнем поглинання НВЧ-випромінювання та іншими характеристиками композиційних матеріалів на основі AlN можна цілеспрямовано керувати зміною вмісту порошку SiC (наприклад, дисперсністю 28 мкм): при збільшенні вмісту SiC від 20 до 50 % (за масою) електромагнітне поглинання зростає з 8,8 до 31,4 дБ/см (на частотах 9,5–10,5 ГГц), при цьому зберігається високий рівень теплопровідності і механічних характеристик, хоча пористість матеріалу дещо зростає (з 3 до 8 %). Розроблені композиційні матеріали можуть з успіхом використовуватись у НВЧ-приладах, оскільки здатні забезпечити високий рівень їх функціональних характеристик.

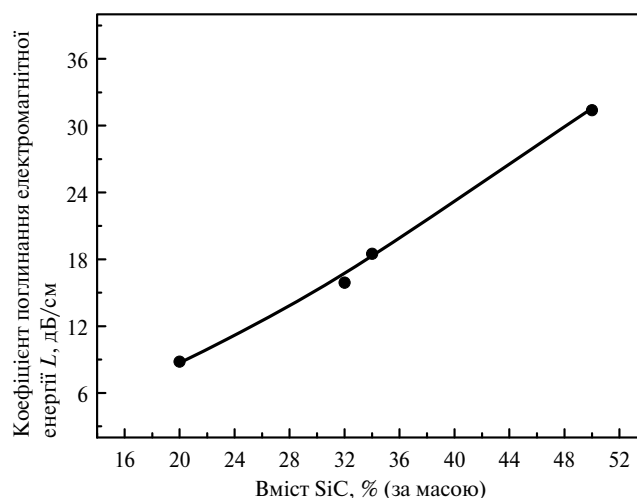


Рис. 4. Поглинання електромагнітної енергії AlN-SiC в діапазоні частот 9,5–10,5 ГГц композитом залежно від вмісту карбиду кремнію; вихідна дисперсність SiC – 28 мкм.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що оксид ітрію, який додається у шихту задля активації процесу саїкання, під час спікання перетворюється на алюмо-ітрієвий гранат і розміщується по границям зерен SiC та AlN, тим самим перешкоджаючи взаємній розчинності AlN-SiC.

Вперше показано, що при формуванні структури AlN(2H)-SiC(6H)- $Y_3Al_5O_{12}(Y_2O_3)$ зі збільшенням кількості SiC від 20 до 50 % (за масою) має місце незначне монотонне зростання параметру c гексагональної ґратки AlN від 0,49821 до 0,49837 нм (на 0,00016 нм) та зменшення параметру a від 0,31110 до 0,31070 нм (на 0,00040 нм), що характерно при утворенні безперервних твердих розчинів AlN(2H)-SiC(2H).

Підвищення вмісту від 20 до 50 % (за масою) SiC у композиті приводить до зростання поглинаючої здатності композита від 8,8 до 31,4 дБ/см.

Методом вільного спекання отримані композиційні матеріали на основі AlN-SiC. Відзначено, що при формуванні структури AlN-SiC- $Y_3Al_5O_{12}$ алюмо-ітрієвий гранат розміщується по границям зерен SiC та AlN і перешкоджає взаємній розчинності AlN-SiC. Збільшення кількості SiC від 20 до 50 % (за масою) сприяє зміні параметрів a (від 0,49821 до 0,49837 нм) та c (від 0,5046 нм до 0,498 нм) кристаллическої ґратки AlN, а також зростанню поглинаючої здатності композита від 8,8 до 31,4 дБ/см (на частотах 9,5–10,5 ГГц).

Ключевые слова: композит, AlN, SiC, микроструктура, способность к поглощению, параметры кристаллической решетки, материал-поглотитель.

*The composite materials based on AlN–SiC were obtained by sintering method. It was shown that location of yttrium-aluminum garnet along the SiC and AlN grain boundaries prevent mutual solubility of AlN–SiC during the AlN–SiC–Y₃Al₅O₁₂ structure formation. Increasing of SiC content from 20 to 50 wt. % leads to variation of AlN lattice parameters *a* (from 0.49821 to 0.49837 nm) and *c* (from 0.5046 to 0.498 nm) and increasing of the composite absorbing capacity from 8.8 to 31.4 dB/cm, respectively (at the frequencies 9.5–10.5 GHz).*

Keywords: composite, AlN, SiC, microstructure, absorption, crystal lattice parameters, absorbent material.

1. Calame J. P., Abe D. K. Applications of advanced materials technologies to vacuum electronic devices // Proc. IEEE. – 1999. – **87**, N 5. – P. 840–864.
2. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. Физические величины. Справ. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
3. Батыгин В. Н., Ефимова Н. В., Иноземцева А. В., Мазурова Л. Г. Объемные поглотители для мощных ЛБВ // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. – 1970. – **11**. – С. 95–102.
4. Батыгин В. Н., Иноземцева А. В., Нейлык Н. Термостабильная керамика В₂Тi₇О₂₀ // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. – 1984. – Вып. 5 (365). – С. 55–57.
5. Бершадская М. Д., Аветиков В. Г., Неделько Э. Е. и др. Нитрид алюминия новый высокотеплопроводный диэлектрик // Электронная техника. Сер. 6. – 1984. – Вып. 6 (191). – С. 54–57.
6. А. с. 1159282 СССР, МПК⁵ C04B35/58, C22C32/00. Состав шихты для изготовления керамического материала / Е. Н. Бухарин, А. С. Власов, А. А. Алексеев. – № 364.81.10; Заявл. 4.10.1983.
7. Fesenko I. P., Chasnyk V. I., Sverdun N. V. Thermal conductivity and microwave dielectric properties of AlN-based ceramics containing conductive particles // Сверхтв. материалы. – 2004. – № 3. – С. 12–17.
8. Бухарин Е. Н., Власов А. С., Андреев А. А. Новые высокотеплопроводные объемные СВЧ поглотители // Электронная техника. Сер. Материалы. – 1988. – Вып. 6 (235). – С. 66–70.
9. Аврутова Л. Г. Свойства карбида кремния. Карбид кремния в качестве поглотителя // Обзоры по электронной технике. Сер. Технология и организация производства. – 1968. – Вып. 2. – С. 73–76.
10. Calame J. P., Garven M., Lobas D. et al. Broadband microwave and W-band characterization of BeO–SiC and AlN-based lossy dielectric composites for vacuum electronics // Int. Vacuum Electron Sources Held in Monterey, California, 25–27 April, 2006. – P. 37–38.
11. Liu G., Wang L. Y., Chen G. M. et al. Comparison study on microwave absorbing properties of SiC absorbers // Appl. Mech. Mater. – 2011. – **117–119**. – P. 1057–1060.
12. Landon M., Thevenot F. Thermal conductivity of SiC–AlN ceramic materials // J. Eur. Ceram. Soc. – 1991. – **8**, N 5. – P. 271–277.
13. Часнык В. И., Фесенко И. П. Объемный поглотитель СВЧ-энергии на основе нитрида алюминия и карбида кремния // Техника и приборы СВЧ. – 2008. – № 2. – С. 45–47.
14. Карбид кремния / Под ред. Г. Хениша и Р. Роя. – М.: Мир, 1972. – 386 с.
15. Tangen I.-L., Yu Yi., Grande T. et al. Preparation and characterization of aluminium nitride-silicon carbide composites // Ceram. Int. – 2004. – **30**, N 6. – P. 931–938.
16. Хийярят Базбаз А-В. А-К. Влияние условий роста на структуру и свойства эпитаксиальных слоев (SiC)_{1-x}(AlN)_x: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Махачкала, 2000. – 23 с.
17. Биалов Б. А. Процессы формирования и электрофизические свойства гетероструктур карбид кремния – твердые растворы на основе карбида кремния: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Биалов Б. А.; СевКавГТУ. – Ставрополь, 2001. – 44 с.
18. Ковнеристый Ю. К., Лазарева И. Ю., Раваев А. А. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. – М.: Наука, 1982. – 163 с.

19. *Сербенюк Т. Б., Александрова Л. І., Заїка М. І. та ін.* Структура, механічні, тепло- та діелектричні властивості керамічного матеріалу нітрид алюмінію–карбід кремнію // *Сверхт. материалы.* – 2008. – № 6. – С. 29–39.
20. *Фесенко І. П., Сербенюк Т. Б., Часник В. І. та ін.* Фізико-технічні властивості кераміки та композитів з керамічною матрицею на основі вюрцитного AlN // Там же. – 2010. – № 1. – С. 44–56.

Ін-т надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України

Надійшла 10.10.14