

УДК 666.3:539.5

**Т. Б. Сербенюк<sup>1,\*</sup>, Т. О. Пріхна<sup>1</sup>, В. Б. Свєрдун<sup>1</sup>,  
Н. В. Свєрдун<sup>1</sup>, В. Є. Моціль<sup>1</sup>, О. П. Осташ<sup>2</sup>,  
Б. Д. Василів<sup>2</sup>, В. Я. Подгурська<sup>2</sup>, В. В. Ковиляєв<sup>3</sup>,  
В. І. Часник<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,  
м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,  
м. Львів, Україна

<sup>3</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича  
НАН України, м. Київ, Україна

<sup>4</sup>Державне підприємство “Науково-дослідний інститут “Оріон”  
\*serbenuk@ukr.net

### **Вплив добавки $Y_2O_3$ на структуроутворення та властивості композиційних матеріалів на основі $AlN-SiC$**

*Представлено результати досліджень міцності під час згинання та об'ємного електричного опору композиційних матеріалів на основі  $AlN-SiC$  з добавками 2–6 % (за масою)  $Y_2O_3$ . Показано, що при збільшенні у шихті вмісту  $Y_2O_3$  від 2 до 6 % (за масою) інтенсифікується ущільнення композитів, підвищується їх електричний опір від  $(1,4-5,4) \cdot 10^6$  до  $(1,8-5,94) \cdot 10^7$  Ом·см (при 20 °С), який при підвищенні температури знижується по експоненті і при 800 °С для всіх композитів становить  $(5-6) \cdot 10^4$  Ом·см. Встановлено, що матеріали з меншим вмістом  $Y_2O_3$  мають дещо більше значення межі міцності під час згинання, а саме 110 МПа.*

**Ключові слова:** композит,  $AlN$ ,  $SiC$ , мікроструктура, межа міцності під час згинання, питомий електричний опір.

#### **ВСТУП**

Композиційні матеріали  $AlN-SiC$  завдяки діелектричним властивостям, високій термостійкості та теплопровідності широко використовуються для виготовлення високотеплопровідних підкладок мікросхем силової [1] та функціональної електроніки [2], а також для виготовлення конструкційних елементів – поглиначів мікрохвильового випромінювання [3]. Попередніми дослідженнями [4] було показано, що збільшення вмісту  $SiC$ , з одного боку, приводить до зростання поглинання, а з другого, – до збільшення пористості матеріалів, тобто до зниження механічних характеристик, а отже і експлуатаційних. Тому однією з основних проблем при виготовленні даних композиційних матеріалів є збільшення їх щільності при збереженні високого рівня експлуатаційних характеристик. Для вирішення цієї проблеми до складу композитів вводять різні активуючі добавки. З літератури відомо, що при додаванні  $Al_2O_3$  [5–8],  $Y_2O_3$  [5–11],  $CaO$  [12–13] або  $Er_2O_3$  [14] до тугоплавких складових  $AlN$  і  $SiC$  за рахунок утворення при спіканні рідкої фази істотно

зменшується температура спікання, прискорюється процес консолідації і досягається істотно вища щільність композиційного матеріалу. Було також відмічено, що дані добавки окрім активації процесу спікання приводять і до зміни властивостей композитів. Так, присутність фази  $Al_2O_3$  у кераміці на основі  $AlN$  дозволяє підвищити стійкість матеріалу до окиснення, механічну міцність і термостійкість [15], а при додаванні до порошкоподібного  $SiC$  10 % (за об'ємом)  $AlN-Er_2O_3$  суттєво підвищується міцність композиційного матеріалу при високій температурі (міцність матеріалу, визначена при  $1600\text{ }^\circ C$ , досягає  $550\text{ МПа}$  [14]), що має місце, як зазначають автори [14], через утворення "склоподібної міжзеренної тугоплавкої фази". Не менш поширеним активатором спікання є оксид ітрію. Його вводять для досягнення високої теплопровідності матеріалу на основі нітриду алюмінію. В [16] було встановлено, що введення 3 %\*  $Y_2O_3$  у шихту з  $AlN$  приводило до значного (до  $164\text{ Вт/м}\cdot K$ ) підвищення теплопровідності композиту внаслідок видалення кисню з ґратки нітриду алюмінію та за рахунок утворення алюмоітрієвого гранату  $Y_3Al_5O_{12}$ . Для порівняння, кераміка з чистого нітриду алюмінію з високим вмістом кисню має теплопровідність  $50\text{ Вт/м}\cdot K$  [17]. Таке низьке значення обумовлено тим, що теплопровідність твердих тіл чутлива, як правило, до домішок, що знаходяться у вузлах кристалічної ґратки [18].

Розроблені нами матеріали з добавками 2 %  $Y_2O_3$  для поглинання НВЧ-випромінювання мають необхідний комплекс властивостей і, зокрема, високу ( $40-80\text{ Вт/м}\cdot K$ ) теплопровідність [19]. Наші попередні дослідження [3] показали, що в процесі спікання утворюється фаза  $Y_3Al_5O_{12}$ , яка в структурі композиту  $AlN-SiC-Y_3Al_5O_{12}$  може слугувати перешкодою у формуванні твердих розчинів  $AlN-SiC$ , розміщуючись тонкими прошарками на міжфазних границях між матричною фазою  $AlN$  і зернами  $SiC$ . У випадку, коли вміст  $SiC$  збільшували до 50 %, а розмір зерен  $SiC$  був меншим за  $1\text{ мкм}$ , 2 %  $Y_2O_3$  було недостатньо для формування прошарків алюмоітрієвого гранату по всьому периметру зерен  $SiC$ , тому  $AlN$  і  $SiC$  розчинялись один в одному, що приводило до зростання електропровідності і до збільшення коефіцієнта відбивання, отже до погіршення експлуатаційних характеристик матеріалу [3].

В даній роботі для активації спікання  $AlN$  і  $SiC$  також було використано порошок  $Y_2O_3$ , але додавали його у кількості 2–8 % з метою дослідження впливу цієї добавки на функціональні властивості композиту. Крім того, згідно [20], підвищення концентрації  $Y_2O_3$  в  $AlN$  від 5 до 10 % дозволило зменшити пористість матеріалу від 19 до 11 %. Істотне збільшення щільності і покращення механічних характеристик композитів відмічали і при додаванні 5–10 % активуючої добавки  $Y_2O_3-Al_2O_3$  до  $SiC$  [21], що автори пояснювали утворенням рідкої фази і покращенням змочування частинок  $SiC$  оксидним розплавом. Але більший вміст оксидної добавки веде до формування пор і зменшення щільності матеріалів через те, що при спіканні інтенсифікуються процеси газоутворення  $SiO$ ,  $Al_2O$ ,  $YO$ ,  $CO$  [21]. Тому з метою одержання високого рівня експлуатаційних характеристик створюваного композиційного матеріалу, було важливо вибрати необхідний діапазон концентрацій  $Y_2O_3$  для активування процесу спікання  $AlN$  і  $SiC$ .

#### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для отримання композиційних матеріалів на основі  $AlN-SiC$  використовували шихту, виготовлену з порошків нітриду алюмінію (середній розмір

\* Тут і далі склад матеріалів наведено в % (за масою).

зерен – 4 мкм), карбиду кремнію (середній розмір зерен – 3 мкм) і активуючої добавки – оксиду ітрію (середній розмір зерен – 4 мкм). Вміст компонентів у шихті становив 43–48 % AlN, 46–50 % SiC, 2–8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вихідні компоненти змішували і розмелювали у високоінтенсивному планетарному активаторі протягом 6 хв. Одержану суміш таблетували і спікали в атмосфері азоту при 0,1 МПа і температурі 1850–1900 °С протягом 60 хв.

Структуру зразків досліджували з використанням скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) в режимах зображень SEI (Secondary Electron Image) та СОМРО (Backscattered Electron Image (Composition)), детальніше методика описана в [3].

Зразки з композиційних матеріалів AlN–SiC–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> випробовували на міцність при біаксіальному згині при 800 °С і проводили на них вимірювання електричного опору при температурі 20–800 °С. Фізико-механічні властивості матеріалів (електропровідність і міцність) при високих температурах на повітрі визначали на спеціально розробленому стенді. Дисковий зразок розмірами  $D = 22$  мм і  $t = 1$  мм встановлювали між навантажувальними кільцями притисного контактної пристрою (рис. 1) за схемою кільце–кільце [22, 23]. Температуру в робочому просторі камери забезпечували шляхом нагріву ніхромової спіралі і контролювали термопарою в точці, розташованій на середині радіуса дискового зразка. Електроопір в діапазоні температур 20–800 °С вимірювали мультиметром із прямим виходом на ПК, знімаючи сигнали з навантажувальних кілець.

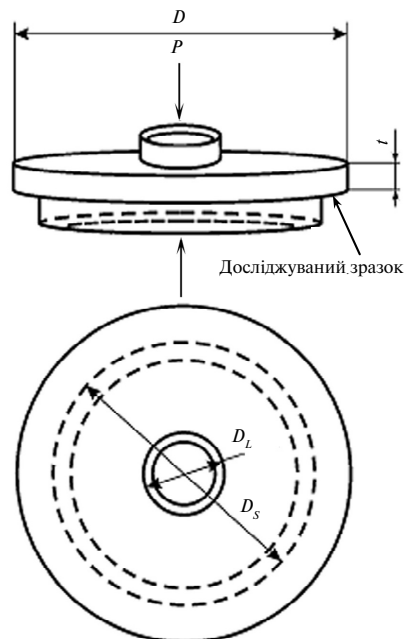


Рис. 1. Схема навантаження дискового зразка.

Після досліджень електроопору оцінювали міцність матеріалів в умовах біаксіального згину дискових зразків за схемою кільце–кільце (див. рис. 1) при температурі 800 °С. Визначали максимальне руйнівне навантаження ( $P = P_{\max}$ ) з діаграми навантаження–прогин і обчислювали руйнівне напруження  $R_{bm}$ , МПа, за формулою [24]

$$R_{bm} = \frac{3P}{2\pi t^2} \left[ (1-\nu) \frac{D_S^2 - D_L^2}{2D^2} + (1+\nu) \ln \frac{D_S}{D_L} \right], \quad (1)$$

де  $P$  – навантаження, що діє на зразок, Н;  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона;  $t$  – товщина зразка, мм;  $D_S$  і  $D_L$  – діаметри підтримувального і навантажувального кілець, мм;  $D$  – діаметр зразка, мм.

Розміри кілець і зразка (див. рис. 1) становили:  $D_S = 21$  мм,  $D_L = 6$  мм,  $D = 22$  мм,  $t = 0,97-0,99$  мм.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В табл. 1 наведено результати дослідження щільності зразків, отриманих з сумішей AlN–SiC–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> різного складу. Найвищу (2,77–2,85 г/см<sup>3</sup>) щільність мали матеріали з пористістю 7–8 %, синтезовані з шихти, що містила 6 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (див. табл. 1, зразки 2 і 3). Зменшення до 2 % і збільшення до 8 % концентрації Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у шихті призводило до підвищення пористості матеріалів до 11–13 %.

Для зразків 1, 2 і 3 (див. табл. 1) досліджували електричний опір і міцність при біаксіальному згинанні.

**Таблиця 1. Хімічний склад та властивості композиційних матеріалів на основі AlN–SiC–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Зразок	Хімічний склад, % (за масою)			Щільність, г/см <sup>3</sup>	Пористість, %	$R_{bm}$ , Па (при 800 °С)	$R$ , Ом·см (при 20 °С)
	AlN	SiC	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
1	48	50	2	2,71	11	110±16,5	(1,4–5,4)·10 <sup>6</sup>
2	48	46	6	2,85	7	75±11,3	(1,5–3,8)·10 <sup>7</sup>
3	44	50	6	2,77	8	85±12,8	(1,8–5,94)·10 <sup>7</sup>
4	43	49	8	2,60	13	–	–

Дослідження міцності під час згинання при 800 °С показало, що міцність всіх зразків майже однакова і знаходиться у межах 75–110 МПа (див. табл. 1). Невисоке значення міцності композити мають, найімовірніше, через відкриту пористість, адже відомо, що міцність матеріалів напряму залежить від їхньої щільності. Наприклад, матеріали на основі AlN–SiC (тверді розчини) [25], що виготовлено методом гарячого пресування, мали значення межі міцності під час згинання 210,7 МПа при 20 °С. Таке високе значення міцності композити мали, вірогідно, завдяки утворенню твердих розчинів AlN–SiC [25], що в даному випадку вкрай небажано, оскільки утворення твердих розчинів впливає на зниження поглинаючої здатності матеріалу та питомого електричного опору [3, 4].

При дослідженні питомого електричного опору було відмічено, що у зразка з меншим (2 %) вмістом Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, значення електроопору на порядок нижче ((1,4–5,4)·10<sup>6</sup> Ом·см), ніж у композитів, що містять 6 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: зразок 2 – (1,5–3,8)·10<sup>7</sup> Ом·см і зразок 3 – (1,8–5,94)·10<sup>7</sup> Ом·см (див. табл. 1). Таку різницю в значеннях можна пояснити тим, що при введенні більшої кількості Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формується більше прошарків Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, які розташовуються по границям зерен SiC (рис. 2) і розділяють зерна SiC між собою, що не дає їм контактувати і проводити електричний струм, на відміну від матеріалів з 2 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, де прошарків гранату не вистачає, щоб оточити всі зерна SiC, як показано в [3].

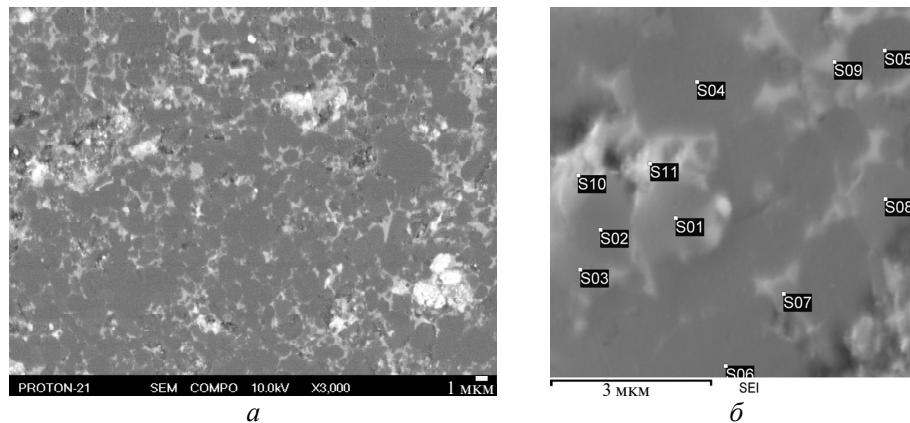


Рис. 2. Мікроструктура композиційного матеріалу  $\text{AlN-SiC-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  з вмістом 6 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  у шихті: загальний вигляд структури (а), аналіз структури матеріалу у точках S01–S11 (б).

З літератури також відомо, що зі збільшенням (з 0,3 до 4,8 %) кількості добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  у  $\text{AlN}$  зростає питомий електричний опір композиту (від  $10^{10}$  до  $10^{13}$  Ом·см) [26], що автори пояснювали утворенням сполук на основі ітрію за рахунок реакції  $\text{Al}$  з домішковим  $\text{O}_2$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Тому в [26] висунули припущення, що очищення ґратки  $\text{AlN}$  від домішкового кисню, що відбувається внаслідок взаємодії домішкового кисню з  $\text{Al}$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , впливає не лише на теплопровідність матеріалу, як показано в [27–29], а й на підвищення питомого електричного опору.

Автори [30] керували питомим опором композитів на основі  $\text{SiC}$  при введенні одночасно двох добавок –  $\text{AlN}$  і  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , оскільки додавання  $\text{Y}_2\text{O}_3$  привело до падіння питомого електричного опору (при додаванні 6,3 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  питомий опір становив  $7,6 \cdot 10^{-3}$  Ом·см). При додаванні ж до  $\text{SiC}$  нітриду  $\text{AlN}$ , навіть у невеликої (2 %) кількості питомий опір матеріалу підвищувався з  $10^{-2}$  до  $0,3 \cdot 10^4$  Ом·см [30]. Зниження питомого опору після спікання  $\text{SiC}$  з  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в атмосфері азоту у [30] пояснюється тим, що відбувається формування донорних станів біля границі зони провідності  $\text{SiC}$  внаслідок наявності домішок  $\text{N}$ , що ймовірно входять в ґратку  $\text{SiC}$ , заміщуючи  $\text{C}$ . Додавання ж  $\text{AlN}$  до  $\text{SiC}$  підвищує питомий опір, як свідчили результати [30]. Автори [30] це пояснювали тим, що у матеріалі, можливо, виникають додаткові акцепторні орбіталі, пов'язані з присутністю  $\text{Al}$ , що можуть ефективно захоплювати електрони провідності.

Наші дослідження показали, що у композитний матеріал на основі  $\text{AlN}$ –(43–48 %)  $\text{SiC}$  доцільно вводити 6 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , тому що саме за таких умов досягається найвища щільність зразків та електричний опір. Високе значення опору можна пояснити особливостями структуроутворення композитів. Так, аналізуючи дані, що отримано за допомогою рентгенівської дифракції і мікроспектрального аналізу (СЕМ) (див. рис. 2, а), було встановлено, що структура матеріалу представлена фазами  $\text{AlN}$ ,  $\text{SiC}$  і  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . При додаванні 6 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  спостерігається утворення великої кількості прошарків  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , що сформувались на міжфазних границях між зернами  $\text{AlN}$  і  $\text{SiC}$  (на рис. 2 вони виглядають найбільш світлими), які оточують зерна  $\text{SiC}$  і перешкоджають взаємній розчинності  $\text{AlN}$  і  $\text{SiC}$ . Це видно на рис. 2, б (точки 1, 3, 8), де показано, що зерна  $\text{SiC}$ , розміром  $\sim 2$  мкм, які майже повністю оточено прошарками гранату, містять лише незначну (в середньому 2–7 % (ат.)) кількість

Al і N (табл. 2, точки 1, 3, 8). В зернах AlN (див. рис. 2, б, табл. 2, точки 2, 4, 5, 6) також спостерігається незначний вміст Si і C (7–11 % (ат.)).

**Таблиця 2. Кількісний елементний склад у точках 1–11 структури композиційного матеріалу AlN–SiC–Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (зразок 2)**

Точка	Кількісний елементний склад, % (ат.)							Приблизний стехіометричний склад
	C	N	O	Al	Si	Y	Разом	
S01	46,7	–	2,9	7,5	43,8	–	99,9	SiC <sub>1,06</sub> Al <sub>0,17</sub> O <sub>0,07</sub>
S02	12,6	35,1	1,5	40,9	9,8	–	99,9	AlN <sub>0,8</sub> Si <sub>0,2</sub> C <sub>0,3</sub> O <sub>0,04</sub>
S03	42,5	5,3	1,2	5,4	45,7	–	100,1	SiC <sub>0,9</sub> Al <sub>0,12</sub> N <sub>0,11</sub> O <sub>0,03</sub>
S04	10,6	37,7	1,6	42,2	7,9	–	100,0	AlN <sub>0,9</sub> Si <sub>0,19</sub> C <sub>0,25</sub> O <sub>0,04</sub>
S05	11,0	36,4	2,9	37,8	11,9	–	100,0	AlN <sub>0,96</sub> Si <sub>0,31</sub> C <sub>0,3</sub> O <sub>0,08</sub>
S06	10,2	38,6	1,3	42,2	7,7	–	100,0	AlN <sub>0,9</sub> Si <sub>0,18</sub> C <sub>0,24</sub> O <sub>0,03</sub>
S07	33,6	14,5	4,9	12,9	33,9	–	99,8	SiC <sub>1,0</sub> Al <sub>0,38</sub> N <sub>0,43</sub> O <sub>0,12</sub>
S08	47,1	–	1,5	2,4	49,0	–	100,0	SiC <sub>0,96</sub> Al <sub>0,05</sub> O <sub>0,03</sub>
S09*	14,9	6,1	31,2	12,4	26,3	9,1	100,0	YAl <sub>1,36</sub> O <sub>3,43</sub> Si <sub>2,89</sub> C <sub>1,64</sub> N <sub>0,67</sub>
S10*	33,2	11,0	13,2	11,0	28,5	3,1	100,0	YAl <sub>3,55</sub> O <sub>4,26</sub> Si <sub>9,2</sub> C <sub>10,7</sub> N <sub>3,55</sub>
S11*	23,3	–	36,6	12,7	17,6	10,0	100,2	YAl <sub>1,27</sub> O <sub>3,66</sub> Si <sub>1,76</sub> C <sub>2,33</sub>

\*Присутність у точках S9–S11 елементів N, C і Si, окрім компонентів, що входять до складу алюмоітрієвого гранату, пояснюється тим, що площа захвату досліджуваної області більша, ніж тонкий прошарок гранату.

Попередні дослідження зразків [3], до складу яких вводили 2 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показали, наприклад, що крупні зерна SiC, які не повністю оточено шаром алюмоітрієвого гранату, містять 11–14 % (ат.) Al і N, а зерна AlN містили 16–22 % (ат.) Si та C.

Важливим є також те, що формування гранату (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) на міжфазних границях не дає зернам SiC контактувати між собою, отже унеможливорює утворення каркасу з зерен SiC по якому міг би протікати електричний струм, що і забезпечує високий електричний опір композиту.

Результати вимірювання питомого електричного опору в діапазоні температур 20–800 °C представлено на рис. 3.

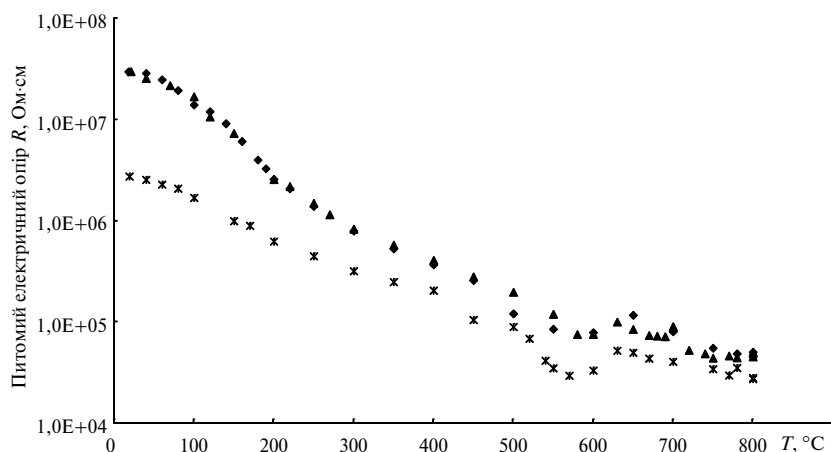


Рис. 3. Вплив температури на питомий електричний опір композиційних матеріалів на основі AlN–SiC–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: зразки 1 (\*), 2 (◆), 3 (▲).

Як показують результати досліджень, з підвищенням температури в робочому середовищі вимірювального пристрою значення питомого електроопору монотонно зменшуються. При досягненні температур 300–350 °С електроопір матеріалів з різним вмістом оксиду ітрію приблизно однаковий. При додаванні в шихту 6 %  $Y_2O_3$  питомий опір матеріалу при 350 °С становив  $(8-9) \cdot 10^5$  Ом·см, а при додаванні 2 %  $Y_2O_3$  був  $6 \cdot 10^5$  Ом·см (див. рис. 3).

При подальшому підвищенні температури до 800 °С питомий опір усіх композитів знижується до  $(5-7) \cdot 10^4$  Ом·см (див. рис. 3). Схожу тенденцію до зменшення питомого електричного опору з підвищенням температури від 20 до 500 °С було відмічено і для матеріалів на основі  $AlN-Y_2O_3$  [26]. Авторами [26] було встановлено, що композити з більшим (4,8 %) вмістом  $Y_2O_3$  мали вище значення питомого опору –  $8 \cdot 10^{13}$  Ом·см при 20 °С, ніж композити з 1 %  $Y_2O_3$  –  $3 \cdot 10^{13}$  Ом·см, але з підвищенням температури до 500 °С питомий опір цих матеріалів майже зрівнявся і становив близько  $2 \cdot 10^7$  Ом·см.

Композиційні матеріали на основі  $AlN$  і  $SiC$  з добавками 2–6 %  $Y_2O_3$  є типовими напівпровідниками, оскільки значення їх питомого електроопору при кімнатній температурі відповідає інтервалу від  $10^6$  до  $10^{-3}$  Ом·м, характерному для напівпровідникових речовин, в той час як хороші діелектрики мають електроопір  $10^{12}$  Ом·м [31].

Характерною особливістю напівпровідників, що відрізняє їх від металів, є підвищення електропровідності з підвищенням температури, причому, як правило, в широкому інтервалі температур це підвищення відбувається експоненціально:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(E_A/kT), \quad (2)$$

де  $E_A$  – енергія активації електропровідності;  $\sigma_0$  – коефіцієнт, що залежить від температури, але повільніше, ніж експоненціальний множник.

Формула (2) означає, що електрони в напівпровіднику зв'язані з атомами з енергією зв'язку порядку  $E_A$ . З підвищенням температури тепловий рух починає розривати зв'язки електронів і частина їх, що пропорційна  $\exp(E_A/kT)$ , стають вільними носіями заряду. Для напівпровідників характерна висока чутливість електропровідності до зовнішнього впливу, а також до вмісту домішок і дефектів в кристалах, оскільки в багатьох випадках енергія  $E_A$  для електронів, що локалізуються поблизу домішок або дефектів, значно менше, ніж в ідеальних кристалах даного напівпровідника [32].

Домішки і дефекти поділяються на донори і акцептори. Донори віддають в об'єм напівпровідника зайві електрони і створюють таким чином електронну провідність ( $n$ -типу). Акцептори захоплюють валентні електрони речовини, в якій вони містяться (матриці), в результаті чого створюються дірки і виникає діркова провідність ( $p$ -типу).

Розміри області поблизу домішки, в якій локалізований електрон, в десятки разів перевищують розмір елементарної комірки кристалу, а енергія іонізації домішки мала ( $\sim 0,01$  eВ в Ge і 0,04 eВ в Si), тому вже при температурі 77 К більшість домішок іонізована, тобто в напівпровідниках виникають електрони провідності з концентрацією, що визначається концентрацією донорних домішок.

Ріст концентрації домішкових електронів з підвищенням температури продовжується до повної іонізації всіх донорів, після чого їх концентрація в широкому інтервалі температур залишається майже постійною. Так, для карбіду кремнію (див. рис. 2) в інтервалі температур 650–1050 К електроопір майже не змінюється саме з цієї причини. Значення електропровідності карбіду кре-

мнію змінюється з підвищенням температури відповідно до  $T^{3/4} \exp(E_A/2kT)$ , причому енергія активації має два різних значення: 0 та 0,1 еВ для зелених кристалів SiC (див. рис. 2, крива 2) і 0,31 та 0,054 еВ для чорних кристалів SiC [33]. Електропровідність з більш високою  $E_A$  є основною при високих температурах, а з більш низькою – при низьких температурах. Залежності питомої електропровідності  $\sigma$ ,  $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [33] від  $1000/T$ ,  $\text{K}^{-1}$  було перераховано в залежності електричного опору  $R$ ,  $\text{Om} \cdot \text{cm}$  від температури  $T$ ,  $\text{K}$  (рис. 4, криві 1 і 2).

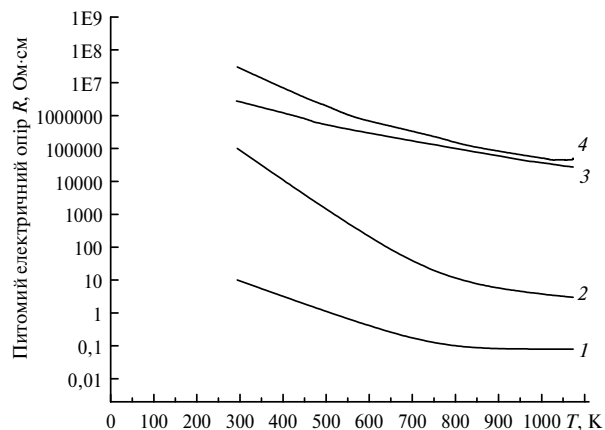


Рис. 4. Напівпровідні властивості чорного карбіду кремнію  $p$ -типу (1), жовто-зеленого карбіду кремнію  $n$ -типу (2) і композиційних матеріалів на основі порошків AlN–SiC– $\text{Y}_2\text{O}_3$ : зразки 1 (3), 2 і 3 (4) (див. табл. 1).

Зменшення електропровідності, обумовлене виснаженням носіїв на домішкових рівнях і зменшенням рухомості носіїв, починає відчутно проявлятися в досліджених композитах при температурах більше 800 К, а для кристалічного карбіду кремнію – при температурі більше 500 К. В [34] відмічено, що діапазон температур зниження електропровідності тим більший, чим брудніший зразок, тобто домішки є центрами розсіяння внаслідок їх кулонівської взаємодії з носіями струму або викликають деформацію ґратки. Так, наприклад, для чистого карбіду бору цей інтервал складає 1430–1660 К, а для технічного карбіду бору, спеченого в вакуумі, цей інтервал набагато більший і складає 1450–2000 К.

Таким чином, можна відмітити, що введення активуючої добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , впливає не лише на процес спікання композиційних матеріалів та їх щільність, а й має вплив на електричні та механічні характеристики композитів. Результати досліджень показали, що питомий електричний опір створених композиційних матеріалів на основі нітриду алюмінію при температурі 20 °С знаходиться в діапазоні  $(1,4\text{--}5,4) \cdot 10^6$ – $(1,8\text{--}5,94) \cdot 10^7$  Ом·см, і більший електричний опір (майже на порядок) мають матеріали, що виготовлено з шихти з більшим вмістом  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Це може бути пов'язано з утворенням більшої кількості алюмоітрієвого гранату по границям зерен SiC. При підвищенні температури електричний опір всіх зразків знижується експоненційно, а в інтервалі температур 800–1100 К майже не змінюється і становить близько  $(5\text{--}7) \cdot 10^4$  Ом·см для зразків всіх композитів, оскільки концентрація домішкових електронів залишається майже постійною. Досліджені композиційні матеріали поведуть себе аналогічно кристалічному карбіду кремнію в інтервалі температур 650–1050 К.



## ВИСНОВКИ

Дослідження композиційних матеріалів на основі порошків AlN–SiC–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з вмістом оксидної добавки у вихідній суміші 2–8 %, що було виготовлено методом вільного спікання, показало, що матеріали, які отримано з шихти з більшою кількістю Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, містили більшу кількість прошарків алюмоітрієвого гранату між зернами SiC і AlN, що перешкоджало взаємній дифузії цих складових. Матеріали з вмістом 6 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мали електричний опір на порядок вищий ніж матеріали з вмістом 2 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при температурі 20 °C він становив  $(1,8–5,94) \cdot 10^7$  і  $(1,4–5,4) \cdot 10^6$  Ом·см відповідно. При підвищених температурах питомий електричний опір всіх композитів падає по експоненті, і при 800 °C значення опору було майже однаковим  $((5–7) \cdot 10^4$  Ом·см). Міцність матеріалів в умовах біаксіального згину при температурі 800 °C становила 75–110 МПа, причому більше значення міцності відповідає композиту з меншим вмістом Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Представлены результаты исследований прочности при изгибе и удельного объемного электрического сопротивления композиционных материалов, полученных на основе AlN–SiC с добавками 2–6 % (по массе) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что при увеличении от 2 до 6 % (по массе) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шихте интенсифицируется процесс уплотнения композитов и увеличивается удельное электрическое сопротивление от  $(1,4–5,4) \cdot 10^6$  до  $(1,8–5,94) \cdot 10^7$  Ом·см (при 20 °C), которое при повышении температуры снижается экспоненциально и при 800 °C для всех композитов составляет  $(5–6) \cdot 10^4$  Ом·см. Установлено, что материалы с меньшим содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют большее значение предела прочности, а именно 110 МПа.*

**Ключевые слова:** композит, AlN, SiC, микроструктура, предел прочности при изгибе, удельное электрическое сопротивление.

*This paper presents the results of research strength during flexion and specific volumetric electric resistance of composite materials made from AlN–SiC with the addition of 2–6 wt % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It was determined that an increase of 2 to 6 wt % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in charge composite intensified process of consolidation and increased resistivity of  $(1,4–5,4) \cdot 10^6$  to  $(1,8–5,94) \cdot 10^7$  Ohmcm (at 20 °C), which in the temperature decreases exponentially and at 800 °C for all of composites  $(5–6) \cdot 10^4$  Ohmcm. Established that materials with lower Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content are higher strength value, namely 110 MPa.*

**Keywords:** composite, AlN, SiC, microstructure, bending strength, electrical resistivity.

1. Сафаралиев Г. К., Кардашова Г. Д., Бидалов Б. А., Шабанов Ш. Ш., Вагабова Г. А., Алиев М. А. Исследование механических свойств карбидокремниевой керамики с различными активирующими добавками // Материалы Междунар. науч.-техн. конф. INTERMATIC, Москва, 2–6 дек. 2013 г. – С. 126–129.
2. Гуринов С. А., Печерская Р. М. Особенности получения технологии структуры “нитрид алюминия на карбиде кремния” для чувствительного элемента // Изв. высш. учебн. зав. Поволжский регион. Техн. науки. – 2014. – № 1(29). – С. 46–53.
3. Сербенюк Т. Б., Прихна Т. О., Свердун В. Б., Часник В. І., Карпець М. В., Басюк Т. В. Вплив розміру включень SiC у структурі AlN–SiC на електрофізичні властивості композиту // Сверхтв. материалы. – 2016. – № 4. – С. 30–41.
4. Прихна Т. О., Сербенюк Т. Б., Свердун В. Б., Часник В. І., Карпець М. В., Басюк Т. В. Закономірності формування структури керамічних матеріалів на основі AlN–SiC // Там же. – 2015. – № 5. – С. 3–11.
5. Mulla M. A., Krstic V. D. Low-temperature pressureless sintering of  $\beta$ -silicon carbide with aluminum oxide and yttrium oxide additions // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1991. – 70, N 3. – P. 439–443.
6. Cutler R. A., Jackson T. B. Liquid phase sintered silicon carbide // Ceramic Materials and Components for Engines: Proc. Third Int. Symp. / Ed. V. J. Tennery. – Westerville, OH: American Ceramic Society, 1989. – P. 309–318.

7. Lee S. K., Kim C. H. Effects of  $\alpha$ -SiC versus  $\beta$ -SiC starting powders on microstructure and fracture toughness of SiC sintered with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  additives // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – 77, N 6. – P. 1655–1658.
8. Tangen I.-L., Yu Yi., Grande T., Mokkelbost T., Hoier R., Einarsrud M.-A. Preparation and characterization of aluminium nitride-silicon carbide composites // Ceram. Int. – 2004. – 30, N 6. – P. 931–938.
9. Strecker K., Santos C., Bondioli M. J., Hoffmann M.-J. Microstructural variations in SiC ceramics sintered with  $\text{AlN}$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  // Mater. Sci. Forum Vols. – 2006. – 530–531. – P. 532–537.
10. Shi X. M., Yang J. H., Pan Y. B., Guo J. K. Microstructure and dielectric properties of heat-treated SiC–AlN multiphase ceramics // Key Eng. Mater. – 2006. – 313. – P. 13–18.
11. Кабышев А. В., Лопатин В. В. Влияние активирующих добавок на диэлектрические свойства алюмонитридной керамики // Неорг. материалы. – 1990. – 26, № 2. – С. 418–422.
12. Mitomo M., Kim Y.-W., Hirotsuru H. Fabrication of silicon carbide nanoceramics // J. Mater. Res. – 1996. – 11, № 7. – P. 1601–1604.
13. А. с. 1159282 СССР, МПК<sup>5</sup> C04B35/58, C22C32/00. Состав шихты для изготовления керамического материала / Е. Н. Бухарин, А. С. Власов, А. А. Алексеев. – Заявл. 4.10.1983; Опубл. 15.06.1994.
14. Kim Y.-W., Mitomo M., Nishiruma T. Heat-resistant silicon carbide with aluminum nitride and erbium oxide // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – 84, № 9. – P. 2060–2064.
15. Цыганенко В. С., Литюга Н. В., Дубовик Т. В., Козина Г. К., Rogozinskaya A. A., Панащенко В. М. Влияние добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на свойства керамики на основе нитрида алюминия // Порошк. металлургия. – 2006. – №9/10. – С. 45–49.
16. Непочатов Ю., Земницкая А., Муль П. Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники // Современная электроника. – 2011. – № 9. – С. 14–16.
17. Slack G. A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity // J. Phys. Chem. Sol. – 1973. – 34, N 2. – P. 321–335.
18. Borom M. P., Slack G. A., Szymadzek J. W. Thermal conductivity of commercial aluminium nitride // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1972. – 52, N 11. – P. 852–856.
19. Сербенюк Т. Б., Александрова Л. И., Зайка М. И., Івженко В. В., Кузьменко Є. Ф., Лошак М. Г., Марченко А. А., Александрова Л. И., Прихна Т. О., Свердун В. Б., Ткач С. В., Фесенко І. П., Часник В. І., Шапуурін І. П. Структура, механічні та функціональні властивості керамічного матеріалу нитрид алюмінію–карбід кремнію // Сверхтв. материалы. – 2008. – № 6. – С. 29–39.
20. Koteya K., Inoue H. The influence of fibrous aluminum nitride on the strength of sintered  $\text{AlN}$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  // Trans. Brit. Ceram. Soc. – 1971. – 70, N 3. – P. 107–113.
21. Перевислов С. Н., Чунов В. Д., Томкович М. В. Влияние активирующих добавок алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели на уплотняемость и механические свойства SiC керамики // Вопросы материаловедения – Санкт-Петербург: Изд-во ГНЦ ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – 2011. – № 1. – С. 123–129.
22. Васи́лів Б. Д. Методика дослідження механічних і фізичних властивостей кераміки в умовах біаксиального згину дискового зразка за схемою кільце–кільце // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – 45, № 4. – С. 89–92.
23. Пат. України на винахід 108810. Притискний контактний пристрій для електричних вимірів у високотемпературному газовому середовищі / Б. Д. Васи́лів, О. П. Остап, В. Я. Подгурська. – Опубл. 10.06.15; Бюл. № 11.
24. Radovic M., Lara-Curzio E. Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen // Acta Mater. – 2004. – 52. – P. 5747–5756.
25. Ruh R., Zangvil A., Barlowe J. Composition and properties of hot pressed SiCAlN solid solutions // J. Amer. Ceram. Soc. – 1982. – 65, N 5. – P. 260–265.
26. Sakai H., Katsuda Y., Masuda M., Kameyama T. Effects of adding  $\text{Y}_2\text{O}_3$  on the electrical resistivity of aluminum nitride ceramics // J. Ceram. Soc. Japan. – 2008. – 116. – P. 566–571.
27. Kawasaki K. Application of aluminum nitride ceramics for semiconductor fabrication apparatus // Ceramics Japan. – 2004. – 39. – P. 688–691.
28. Yoshikawa J., Katsuda Y., Yamada N., Ihara C., Masuda M., Sakai H. Effects of samarium oxide addition on the phase composition, microstructure, and electrical resistivity of aluminum nitride ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – 88. – P. 3501–3506.

29. *Wadari K.* High thermal conductivity non-oxide ceramics // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 2001. – **109**. – P. S7–S16.
30. *Kim K. J., Lim K.-Y., Kim Y.-W.* Control of electrical resistivity in silicon carbide ceramics sintered with aluminum nitride and yttria // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – **96**, N 11. – P. 3463–3469.
31. *Смит Р.* Полупроводники. Пер. с англ. – М.: Мир, – 1982. – 560 с.
32. *Физический энциклопедический словарь.* – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 944 с.
33. *Кингери У. Д.* Введение в керамику. Пер. с англ. – М.: Стройиздат., 1967. – 499 с.
34. *Кислый П. С., Кузенкова М. А., Боднарж Н. И., Грабчук Б. Л.* Карбид бора. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.

Надійшла 14.12.16