

纳米碳化硅粉的制备及其微波介电行为

Nanometer-sized Silicon Carbide Powder Synthesis and its Dielectric Behavior in the Microwave Range

张 波, 李建保, 孙晶晶, 张淑霞, 翟华峰

(新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

ZHANG Bo, LI Jian-bao, SUN Jing-jing, ZHANG Shu-xia, ZHAI Hua-zhang

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing,

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 通过碳热还原法合成了纳米 SiC 粉并对其在 8.2~12.4GHz 频率范围的介电参数进行了测量。通过改变铝含量和反应气氛分别得到了 β -12H 和 21R 型碳化硅粉。 β -SiC 粉具有比 α -SiC 粉高得多的相对介电常数 ($\epsilon_r = 30 \sim 50$) 和介电损耗角正切值 ($\tan \delta = \sim 0.7$)。虽然 Al 和 N 的固溶将 SiC 粉的电阻率减小到 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的量级, 但其相对介电常数和介电损耗却并没有增加, 反而随 Al 含量的增加降低。

关键词: 介电性能; 缺陷; 碳热还原; 碳化硅纳米粉

中图分类号: TQ129 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 01-0019-03

Abstract: The nano-sized SiC powders were synthesized with the carbothermal reduction method and their dielectric properties were also investigated in the 8.2 ~ 12.4GHz frequency range. The polytypes of SiC are changed from β type (3C) to α type (12H and 21R) by varying the aluminum contents and the reaction atmospheres. The β -SiC powder have much higher relative permittivity ($\epsilon_r = 30 \sim 50$) and loss tangent ($\tan \delta = \sim 0.7$) than α -SiC powders. Though the doping of Al and N decreases the resistivities of SiC to the order of $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, the relative permittivity and loss tangent don't increase. The relative permittivity and loss tangent decrease with the rising of Al contents.

Key words: dielectric properties; defects; carbothermal reduction; nanometer-sized SiC powder

碳化硅是一种性能优异的结构陶瓷材料, 具有硬度高、高温强度大、抗蠕变性能好、耐化学腐蚀、抗氧化性能好、热膨胀系数小、高热传导率等特点^[1]。同时, SiC 还是一种宽带隙半导体 ($\sim 3\text{eV}$), 可用于高功率、高频率和高温电子器件^[2]。由于 SiC 可以在室温与微波有效耦合, 故也常被用作材料微波烧结工艺中的微波吸收剂^[3]。因此对 SiC 粉微波吸收性能的研究有利于改进和完善微波烧结工艺。然而, 有关这方面的系统和深入研究却较少见到。本研究用碳热还原法制备了纳米碳化硅粉, 并对其在 8.2 ~ 12.4GHz 频率范围的介电参数进行了测量。

1 实验

纳米碳化硅粉是通过碳热还原 SiO_2 以及 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 干凝胶制备的。首先将一定量正硅酸乙酯 (TEOS) 与乙醇、去离子水、蔗糖和纳米氧化铝粉混合 (中值粒径: 100nm), 制备 SiO_2 溶胶- Al_2O_3 粉混合体系。对于 SiO_2 溶胶则不加入 Al_2O_3 粉。不同样品的

Al_2O_3 的含量不同, 以考察 Al 含量对 SiC 粉介电行为的影响, 详细成分见表 1。在混合过程中, 混合物体系的 pH 值保持一定。搅拌结束后, 将溶胶放入烘箱中胶凝、陈化并干燥。第二步在氩气或氮气气氛下将干凝胶加热至 600℃ 碳化 2h, 然后再加热到 1550℃ 反应 1h (如表 1 所示)。反应产物经 650℃ 除碳后, 再用氢氟酸 (HF) 将过量 SiO_2 除去。

表 1 干凝胶的铝含量及其反应气氛
Table 1 The content of aluminum in xerogels and different reaction atmosphere

样品	Al 与 Si 原子比	反应气氛
1	0 : 0	Ar
2	2.63 : 100	Ar
3	5.26 : 100	Ar
4	2.63 : 100	N ₂
5	5.26 : 100	N ₂

对于碳热还原产物, 用 EDS (Link ISIS 3000) 对

其进行成分分析, X 射线衍射仪 (D/MAX B, Cu-K α) 对其物相组成进行分析, 并用透射电子显微镜 (JEM-200CX) 对粉的形貌和粒径进行了观察。采用矢量网络分析仪对粉的介电性能进行测量 (HP 8510B)。粉的直流电阻用电阻仪 (GOM-801) 测量。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiC 粉的物相分析和形貌观察

图 1 是碳热还原产物的 EDS 谱。样品 2 和 3 中存在 C, O, Al 和 Si 四个峰, 而样品 4 和 5 还包括 N 的峰。样品中的氧来自 SiC 粉表面的 SiO₂ 氧化层。

碳热还原产物的 X 射线衍射图谱示于图 2。图谱

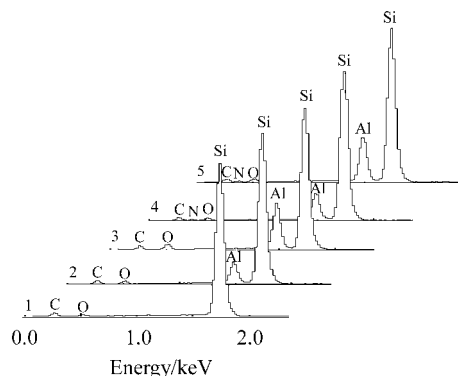


图 1 SiC 粉的 EDS 图谱

Fig. 1 The spectrum of SiC powders by EDS

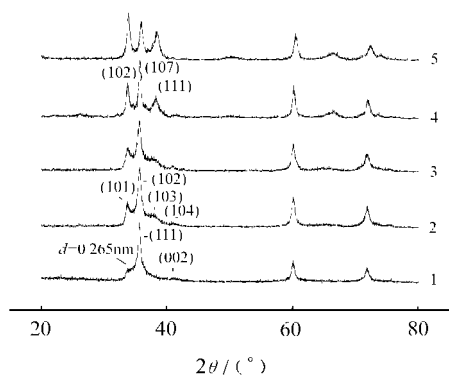


图 2 SiC 粉的 X 射线衍射谱

Fig. 2 X ray diffraction patterns of SiC powders

中除了 SiC 的峰, 未见其它物质衍射峰的存在。由 X 射线衍射谱可以看出, 样品 1 (未掺 Al₂O₃ 粉) 为 β -SiC, 样品 2 和 3 为 12H-SiC, 样品 4 和 5 为 21R-SiC。样品 1 中的 002 衍射峰很低, 而在 $d = 0.265\text{nm}$ 处出现了衍射峰。Tateyama 等人的计算结果表明 β -SiC 结构中的堆垛层错导致了这种现象的出现, 即 $d = 0.265\text{nm}$ 处衍射的产生与 002 衍射峰的降低^[4]。精确

点阵参数测量表明样品 1 的晶格常数为 0.4341nm 。此值比标准值 0.4359nm 小 0.0018nm 。这是由于具有更小共价半径的 C 原子部分取代 Si 原子导致的。

X 射线衍射图谱中所有衍射峰均因晶粒细化而发生了展宽。晶粒的尺寸可以根据 Scherrer 方程来进行估算, 即:

$$D_{hkl} = k\lambda / (B_{1/2}\cos\theta) \quad (1)$$

其中 D_{hkl} 是沿垂直于 $\{hkl\}$ 晶面方向的晶粒大小, k 是 Scherrer 常数 (通常取 0.9), λ 是 X 射线的波长, $B_{1/2}$ 是衍射峰的半高宽, 而 θ 则是 $\{hkl\}$ 晶面衍射的布拉格角。在扣除仪器展宽等影响因素后, 粉料的晶粒尺寸经过计算大致处于 $20 \sim 30\text{nm}$ 范围。

图 3 是 SiC 粉的典型透射电镜照片。电镜观察表明, 5 种粉均具有均匀的粒径, 约为 30nm 左右。粉料的尺寸范围与根据 X 射线衍射数据计算出的晶粒大小一致, 这说明所制得的 SiC 粉的一次颗粒为单晶颗粒。粉料的团聚使粉料的颗粒尺寸不能用常规的测试方法 (如 LPS-laser particle sizer) 来准确测量。

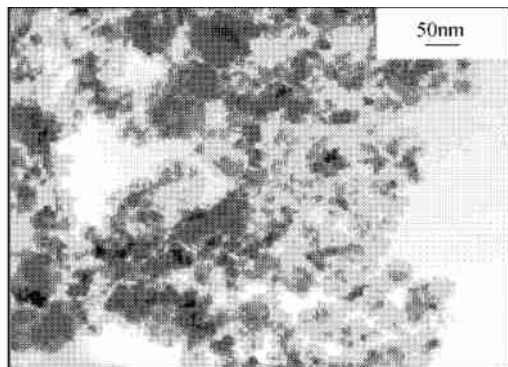


图 3 SiC 粉的透射电镜形貌像

Fig. 3 The morphology of SiC powders by TEM

2.2 纳米 SiC 粉的微波介电性能

图 4 给出了 $8.2 \sim 12.4\text{GHz}$ 范围内 SiC 粉料的相对介电常数 (ϵ) 和损耗角正切值 ($\tan\delta$)。样品 1 (β -SiC) 具有最高的相对介电常数和介电损耗角正切值。而含铝样品的介电常数和损耗角正切值均比样品 1 低, 且随铝含量的增加而降低。对于相同铝含量的样品, 氮气中合成的样品比在氩气中合成的样品有更低的相对介电常数和损耗角正切。随频率的增加, 所有样品的介电参数都无明显变化。

由于 SiC 的相对磁导率 (μ_r) 约为 1, 所以磁损耗可以忽略。通常, 漏导损耗是介电材料中的主要损耗机制。对含铝样品, 铝和氮原子将分别替代一部分 Si 和 C 原子。铝原子对 Si 的取代将在禁带中形成受主能级, 而 N 对 C 的取代将形成施主能级。这些都将提高 SiC 的电导率。当 SiC 粉中同时存在 Al 和 N 时,

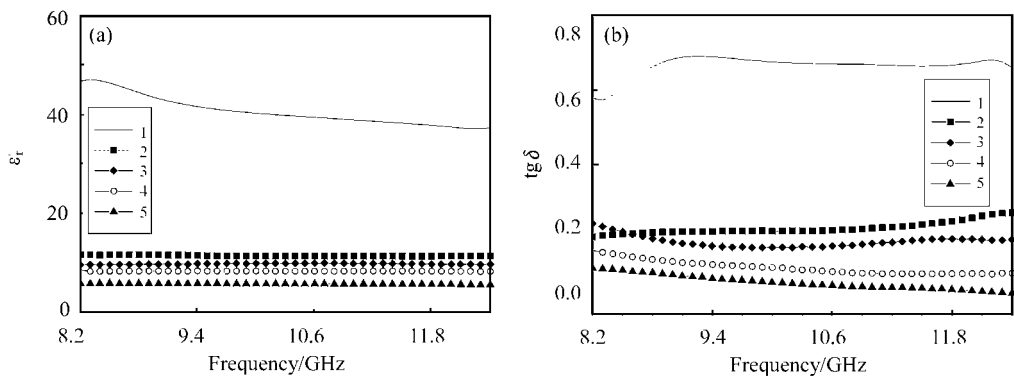


图 4 SiC 粉末的相对介电常数 ϵ_r (a) 和损耗角正切值 $\text{tg } \delta$ (b)
Fig. 4 The relative permittivity ϵ_r (a) and loss tangent $\text{tg } \delta$ (b) of the SiC powders

有效载流子的浓度将会降低。然而，载流子的漂移速率却是两种载流子漂移速率之和。于是， N_2 气中合成的 SiC 由于含氮而比氩气中合成的 SiC 具有更高的电导率。表 2 给出了 SiC 粉的直流电阻率测量值，其

表 2 SiC 粉的直流电阻率

Table 2 The DC resistivities of SiC powders	
样品	直流电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1	557.9
2	1803.5
3	511.3
4	1181.7
5	77.5

中样品 4 和 5 的电阻率就分别比样品 2 和 3 的低。这与上述分析一致。于是，由漏导造成的损耗应随 Al 和 N 含量的增加而增加。但实际测量结果与此相反。这说明漏导损耗不是本文中 SiC 粉的主要损耗机制。

计算表明，纯 β -SiC 中，易于形成 Si 和 C 的空位 (V_{Si} , V_{C}) 以及 Si 和 C 的反位缺陷 (Si_{C} , C_{Si}) 等本征缺陷^[5,6]。由于静电吸引，这些带异号电荷的缺陷倾向于形成缺陷对。这些缺陷对类似于偶极子。在交变电场作用下，缺陷对的重新取向将导致极化和能量损耗。偶极子越多，相对介电常数越大。由于缺陷对的重新取向需要通过离子的迁徙来完成，这将消耗能量，于是介电损耗也越多。这是样品 1 具有高电阻率，同时又具有高的相对介电常数和介电损耗的原因。Al 掺入到 SiC 中将占据 Si 的格点。虽然此时也会由于静电吸引而形成缺陷对，但由于 Al 原子半径与 Si 相差较大而不易于跃迁，造成介电常数和介电损耗的下降。而 N 原子也具有类似的作用。它的增加进一步导致介电常数和介电损耗的降低。

3 结论

通过碳热还原 SiO_2 和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 凝胶制备了粒径 30nm 左右的纳米碳化硅粉。由 SiO_2 制备的是 β 型 SiC，而由 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 凝胶在氩气环境下制备的是 12H 型 SiC，在氮气中合成的则是 21R 型 SiC。 β -SiC 粉具有最高的相对介电常数 ($\epsilon_r = 30 \sim 50$) 和介电损耗角正切 ($\text{tg } \delta = 0.7 \sim 0.9$)。虽然含铝和氮的 SiC 粉有更高的电导率，但其介电常数和介电损耗却较低，并随 Al 含量的增加而减小。

参考文献

[1] T F Page. In: R Freer eds. The physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides [M]. Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 1990, 197—214.
[2] R F Davis. In: R Freer eds. The physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides [M]. Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 1990, 589—623.
[3] W H Sutton. Microwave Processing of Ceramics—An Overview [C]. In: R L Beatty, M F Iskander and W H Sutton eds. Microwave Processing of Materials III. San Francisco: Materials Research Society, 1992, 3—5.
[4] H Tateyama, N Sutoh and N Murakawa. J Ceram Soc Jpn Int Ed, 1988, 96: 1003—1011.
[5] C Wang, J Bernhole and R F Davis. Phys Rev B, 1988, 38: 12752—12755.
[6] J Bernhole, S A Kajihara, C Wang, A Antonelli and R F Davis. Mater Sci Eng B, 1992, (11): 265—272.

基金项目：国家自然科学基金项目 (5943206)；清华大学校基础研究项目 (JZ0009)
收稿日期：2001-01-12
作者简介：张波 (1972-) 男，四川富顺人，清华大学材料科学与工程系在读博士生，主要研究方向为纳米陶瓷制备与性能研究，联系地址：清华大学材料科学与工程系 (100084)。