

MESURE DES CAPACITES CALORIFIQUES ET DES ENTHALPIES DE LA SOLUTION SOLIDE AlN-SiC.

*L. Avignon-Poquillon**, *P. Verdier**, *Y. Laurent**, *P. Rebouillon***,
*M. Gambino***, *H. Bros**** et *R. Castanet****

*LABORATOIRE DE CHIMIE DES MATÉRIAUX, URA AU CNRS N 254, UNIVERSITÉ DE RENNES I, AVENUE DU GÉNÉRAL LECLERC, 35042 RENNES CEDEX, FRANCE

**LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES MÉTALLIQUES, UNIVERSITÉ DE PROVENCE, 13003 MARSEILLE, FRANCE.

***CENTRE DE THERMODYNAMIQUE ET DE MICROCALORIMÉTRIE DU CNRS, 26 RUE DU 141 ÈME R.I.A., 13003 MARSEILLE, FRANCE.

(Reçu le Juin 20, 1990)

The AlN-SiC solid solution was prepared by a reaction of powdered silicon, carbon and aluminium nitride at 2000°C. In the molar ratio range from 1 AlN - 0 SiC to about 0.5 AlN - 0.5 SiC high purity phases with wurtzite structure were obtained.

Heat capacities of some mixtures were measured at constant pressure between 313 and 533 K, and also the enthalpy changes between 298 and 453 K. It was observed that addition of small amounts of silicon carbide to aluminium nitride resulted C_p and ΔH values close to those of silicon carbide.

1. Introduction

L'aptitude d'un matériau céramique à posséder les deux caractéristiques suivantes: forte résistivité électrique alliée à une haute conductivité thermique, est liée à un certain nombre de facteurs. En particulier le matériau doit:

- posséder une structure cristalline de symétrie élevée et une faible anharmonicité.
- être constitué d'atomes de masses atomiques faibles qui échangent entre eux des liaisons fortes.

L'exemple type de ces matériaux est donné par le carbone sous la forme diamant. Il existe un petit nombre de composés simples de structure adamantine qui possèdent les caractéristiques précédentes. Il s'agit plus

particulièrement du nitrure de bore de structure sphalérite, de l'oxyde de béryllium et du nitrure d'aluminium de structure wurtzite et du carbure de silicium qui présente à la fois les structures cubique et hexagonale ainsi que des polytypes.

Il est important de noter que des applications de ces matériaux, du fait de leur conductivité thermique élevée alliée à une forte résistivité électrique, sont nombreuses tant comme substrat en microélectronique et en électronique de puissance, que comme céramique pour des problèmes spécifiques d'échange thermique.

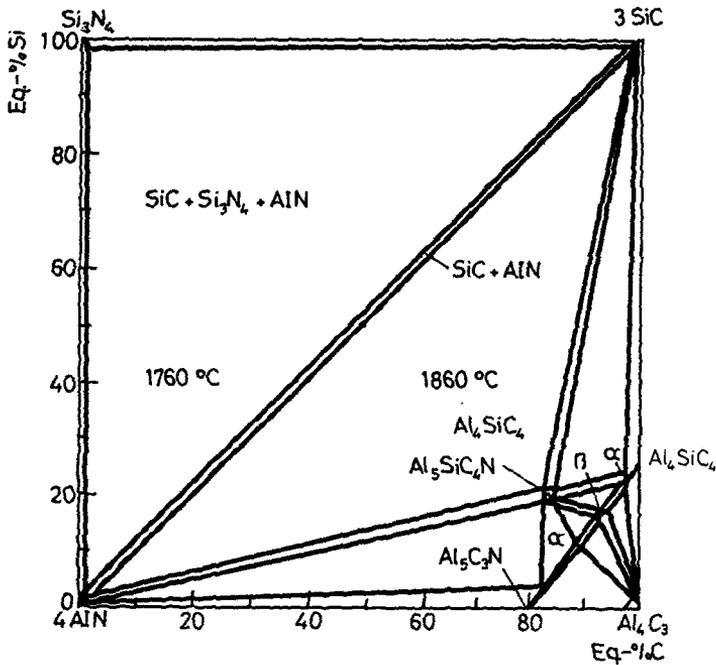


Fig. 1 Diagramme Si_3N_4 - SiC - Al_4C_3 - AlN déterminé par Schneider *et al.* [1]

Dans ce mémoire, on a vérifié que le nitrure d'aluminium et le carbure de silicium peuvent former une solution solide et on a mesuré les capacités calorifiques à pression constante et les enthalpies des phases qu'on a préparé.

2. - Le système AlN-SiC

Schneider et al. [1] ont étudié le système $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-Al}_4\text{C}_3\text{-AlN}$ dont le diagramme est représenté sur la figure 1.

Les phases du binaire AlN-SiC peuvent être préparées selon les méthodes suivantes:

- carbonituration d'un mixte silice-alumine suivie d'un pressage à chaud à haute température (entre 2100 et 2300°). Rafaniello et al. [2, 3] remarquent que les phases ne sont homogènes qu'après un pressage à 2300°.
- réaction solide-solide en utilisant comme produits de départ, le nitrure de silicium, le carbure d'aluminium et le nitrure d'aluminium. Tsukuma et al. [4] ont ainsi préparé et caractérisé les composés $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{N}_4\text{C}_3$ et $\text{Si}_3\text{Al}_5\text{N}_5\text{C}_3$. Zangvil et Ruh [5] ont repris et confirmé les résultats antérieurs.
- réaction par pressage à haute température de mélanges de carbure de silicium et de nitrure d'aluminium. Zangvil et Ruh ont particulièrement étudié cette réaction et ils ont mis en évidence l'influence de la température sur l'obtention de la solution solide [6] et la diffusion de SiC dans AlN [7].

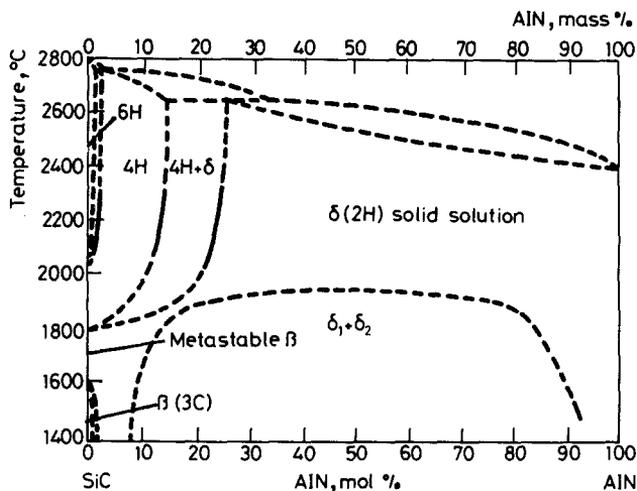


Fig. 2 Diagramme binaire AlN-SiC

Ils obtiennent des composés homogènes lorsque la température de pressage à chaud est comprise entre 2100 et 2300°. Lorsqu'on opère à des températures inférieures, il y a formation de deux phases distinctes. Une

étude récente de ces auteurs [8] leur permet de proposer une ébauche du diagramme d'équilibre AlN-SiC ainsi que le représente la figure 2.

Les propriétés élastiques de ces phases ont été mesurées par Zangvil et Ruh [9] et les conductivités thermiques par Bentsen *et al.* [10].

3. - Partie Expérimentale

3.1. - Préparation et caractérisation des phases AlN-SiC

Le carbure de silicium, une fois formé, est un composé très stable donc peu réactif. Afin d'éviter son utilisation, les mélanges de départ sont constitués de carbone, de silicium et de nitrure d'aluminium. Pour avoir un nitrure d'aluminium particulièrement réactif, on prépare ce dernier par réaction de l'ammoniac sur l'alumine [11].

Les trois constituants pulvérulents, silicium, carbone et nitrure d'aluminium en proportions variables sont intimement mélangés dans un mortier d'agate. Les différents mixtes sont mis sous forme de pastilles comprimées à froid. Celles-ci sont ensuite chauffées à la température de 2000° pendant 90 minutes dans un four à résistor de graphite sous atmosphère d'argon dans une nacelle de graphite. Afin d'éviter la diffusion du carbone graphite dans le produit réactionnel, on protège la pastille par une double bogue constituée d'une couche de nitrure d'aluminium et d'une seconde couche de nitrure de bore.

Tableau 1 Identification cristallographique et chimique des phases obtenues (W = wurtzite)

No	Si + C (mole)	AlN (mole)	Phase	% N _{calc} , en masse	% N _{exp} , en masse
1	10	90	W	30.8	30.0
2	20	80	W	27.4	27.0
3	30	70	W	24.0	22.9
4	40	60	W	20.6	20.5
5	50	50	W + SiC	17.3	17.7
6	60	40	W + SiC	13.8	13.5
7	70	30	W + SiC	10.4	10.4
8	80	20	W + SiC	6.9	6.9

Après réaction, les pastilles sont analysées par diffraction des rayons X afin d'identifier la nature des phases présentes et les résultats sont rassemblés dans le tableau 1. Dans nos conditions opératoires, on obtient

une solution solide continue de structure wurtzite jusqu'à une valeur comprise entre 50% et 60% en moles de nitrure d'aluminium. Au delà de cette valeur, on obtient un mélange contenant du carbure de silicium principalement sous les formes 4H et 8H. On a effectué le dosage chimique de l'azote pour toutes les compositions, après réaction. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1. On note un très bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs déterminées par dosage, ce qui prouve que, grâce aux précautions opératoires prises, il n'y a pas de perte d'azote lors du traitement thermique des échantillons à 2000 °.

3.2. - Mesure des capacités calorifiques

3.2.1. - Appareillage

L'appareil utilisé pour la détermination des capacités calorifiques à pression constante des phases AlN-SiC est un calorimètre différentiel programmé DSC-111 de la Société SETARAM. Dérivé du calorimètre Calvet, cet appareil est essentiellement constitué de deux fluxmètres de faibles dimension (6 mm de diamètre et 20 mm de longueur) montés en opposition et placés à l'intérieur d'un bloc métallique thermorégulé. Ce dernier est entouré d'un système de chauffage et d'une enceinte refroidie par circulation d'eau. Sa faible inertie thermique permet des évolutions en température très rapides (de 0,1 à 25 K·min⁻¹). Chaque fluxmètre est constitué de thermocouples Pt-Pt, Rh entourant sur 20 mm de longueur la partie centrale d'un tube d'alumine très fin qui traverse de part en part le bloc.

3.2.2. - Principe de la méthode

La capacité calorifique à pression constante C_p d'un corps est donnée par la relation:

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

soit en introduisant la variable temps t:

$$C_p = \left(\frac{dH/dt}{dT/dt} \right)$$

ou encore

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt}$$

Entre les temps t_1 et t_2 , la capacité calorifique moyenne s'écrit donc:

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{dH}{dt} dt = C_p \int_{t_1}^{t_2} \frac{dT}{dt} dt$$

et

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Le terme ΔH représente l'incrément enthalpique mis en jeu entre les temps t_1 et t_2 . Il est proportionnel à l'aire de la surface du créneau enregistré. Le terme ΔT correspond à l'élévation de température entre les temps t_1 et t_2 . En pratique, lors de l'échauffement du bloc calorimétrique de T_1 à T_2 , l'enregistrement en fonction du temps de la force électromotrice développée aux bornes du circuit constitué par les deux fluxmètres montés en opposition, traduit le déséquilibre thermique entre les deux cellules, soit encore la différence de capacité calorifique. La détermination de la capacité calorifique revient donc à créer dans la cellule un incrément enthalpique connu correspondant à une variation déterminée de température.

3.2.3.- Procédure expérimentale

La méthode utilisée a déjà été décrite dans un article précédent [12]. Les échantillons à étudier sont enfermés dans des creusets en acier inoxydable (joints en nickel) correctement positionnés au centre de chaque fluxmètre. Pendant la durée de la mesure, un courant d'argon purifié circule à l'intérieur des deux fluxmètres.

La méthode classique de mesure des capacités calorifiques est basée sur la détermination en continu de l'amplitude du signal calorimétrique lorsque la température croît linéairement. On a ici utilisé une méthode discontinue grâce à un dispositif de programmation étagée. La méthode consiste en la réalisation d'une succession de rampes de montée en température à vitesse déterminée et de paliers isothermes. Les temps de montée et de palier sont respectivement de 200 et 400 secondes. Un système électronique couplé à la résistance de chauffage du bloc permet de reproduire automatiquement des cycles identiques d'une durée de 600 secondes. L'enregistrement est donc constitué d'une succession de créneaux réguliers dont les surfaces sont calculées automatiquement. Le programme de calcul fournit directement la capacité calorifique de l'échantillon en fonction de la température.

3.2.4. - Etalonnages

La détermination de la capacité calorifique d'un échantillon nécessite d'abord un essai à blanc qui permet de chiffrer dans les conditions expérimentales le déséquilibre thermique entre les cellules témoin et laboratoire munies de deux conteneurs vides. Ce déséquilibre, en général assez faible, se manifeste par un thermogramme dont la surface est retranchée de celle qui correspond à la mesure en charge. Deux techniques d'étalonnage ont été utilisées systématiquement lors de chaque mesure:

(i) L'étalonnage primaire du calorimètre est obtenu en créant par effet Joule des effets thermiques connus. La sensibilité intrinsèque de l'appareil, déterminée sur tout le domaine de température, est ensuite introduite sous forme analytique dans le programme de calcul.

(ii) Avant chaque série de mesures, l'étalonnage est contrôlé en mesurant la capacité calorifique d'un échantillon cristallin d'alumine étalon [13] fournie par le "U.S. National Bureau of Standard". Sur tout le domaine de température balayé, les écarts entre les valeurs obtenues et les valeurs certifiées par le N.B.S. ont toujours été inférieures à 0.5%.

3.3. - Mesure des enthalpies

Il s'agit de la mesure de la variation d'enthalpie, $H(T) - H(T_0)$, des échantillons entre T_0 (proche de 298 K) et T par calorimétrie de chute à l'échauffement à l'aide d'un microcalorimètre Calvet haute température. La méthode utilisée a été décrite dans un article précédent [14] et employée surtout pour la détermination des enthalpies de formation. L'étalonnage de l'appareil a été assuré également par chute de petites quantités d'alumine α du N.B.S. [13].

4. Résultats

4.1. - Capacités calorifiques

Les mesures ont été effectuées entre 313 et 533 K, tous les 10 K. Les incertitudes expérimentales relatives à la température et aux capacités calorifiques sont estimées respectivement à ± 0.2 K et $\pm 1\%$. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2 et illustrés, à titre d'exemple en ce qui concerne la composition no 3, par la figure 3. Nous avons trouvé à 400 K pour AIN pur une valeur égale à $0.862 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$, proche de celle ($0.888 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$) que citent les "JANAF Thermochemical Tables" [15]. La valeur correspondante, toujours à 400 K, obtenue pour SiC pur

($0.949 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) diffère par contre nettement de celles que l'on peut déduire des "JANAF Thermochemical Tables" ($0.850 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et de l'ouvrage de Goldsmith et al. [16] ($0.900 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Mais les valeurs de la littérature sont relativement anciennes. A notre connaissance, il n'existe aucune donnée en ce qui concerne la solution solide AlN-SiC auxquelles nous puissions comparer nos résultats.

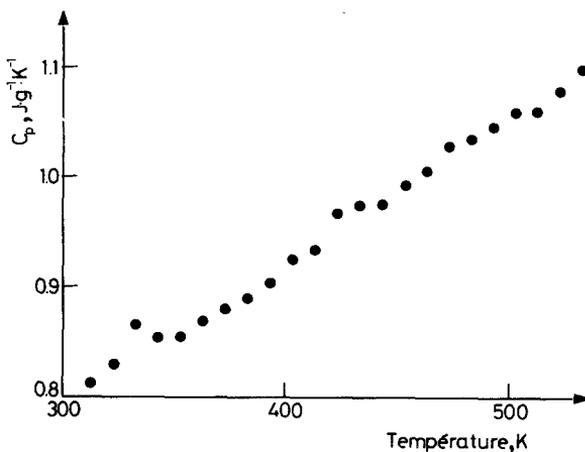


Fig. 3 Evolution de C_p en fonction de la température pour la composition 0.7 AlN-0.3 SiC

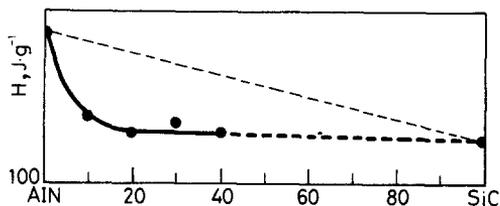


Fig. 4 Evolution de C_p en fonction de la composition en SiC

Nous avons représenté sur la figure 4 la capacité calorifique des compositions AlN-SiC en fonction de leur fraction molaire en carbure de silicium pour deux températures (422.6 et 522.5 K). Les deux courbes révèlent des déviations positives très importantes par rapport à l'idéalité,

déviations qui s'atténuent lorsque la teneur en SiC augmente. Dès les fortes teneurs en SiC, les valeurs des capacités calorifiques des phases sont proches de celles du carbure de silicium pur. La forme des courbes laisse cependant présager des déviations négatives du côté riche en SiC.

Tableau 2 Capacités calorifiques (en $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$) des composés AIN et SiC et de la solution solide AIN-SiC entre 313 et 533 K
(Les chiffres indiquent les compositions molaires respectivement en AIN et SiC)

T, K	C_p (SiC)	C_p (AIN)	C_p (0.9-0.1)	C_p (0.8-0.2)	C_p (0.7-0.3)
312.80	29.052	29.351	35.054	32.699	32.841
322.80	30.936	28.297	34.838	33.398	33.449
332.80	32.380	28.811	35.898	35.406	35.166
342.70	33.489	29.669	32.520	33.882	34.468
352.70	33.930	31.555	34.982	35.065	34.808
362.70	34.863	33.784	35.287	35.442	35.112
372.70	36.465	32.755	36.114	36.087	35.577
382.70	36.007	33.784	37.120	36.966	36.436
392.70	36.183	32.755	38.018	37.378	36.901
402.70	38.050	35.328	37.982	37.754	37.420
412.60	38.138	34.985	38.881	38.507	37.706
422.60	37.909	36.014	39.707	39.888	39.137
432.60	38.050	34.470	39.815	39.493	39.531
442.60	39.001	36.185	39.689	38.816	39.691
452.60	39.723	34.813	40.012	40.390	40.335
462.60	39.652	37.557	40.929	41.053	40.961
472.60	40.779	39.958	42.079	42.003	41.999
482.60	40.673	38.072	42.258	42.200	41.749
492.50	41.360	38.758	42.797	42.595	41.999
502.50	42.240	40.644	42.905	43.276	42.893
512.50	43.103	40.644	43.660	43.348	43.054
522.50	43.455	38.415	43.444	44.029	43.501
532.50		38.072	43.642	44.889	44.575

4.2. - Enthalpies

Les résultats concernant les enthalpies de la solution solide AIN-SiC à 453 K sont consignés dans le tableau 3 et représentés sur la figure 5. Ils révèlent de fortes déviations négatives par rapport à l'idéalité du côté riche en AIN. De la même façon que pour les capacités calorifiques, les enthalpies des mélanges riches en AIN présentent des valeurs proches de celles du

SiC pur et ces déviations ont tendance à diminuer lorsque la teneur en SiC croît.

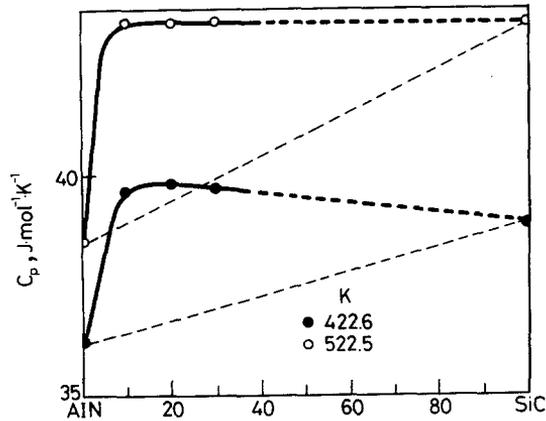


Fig. 5 Evolution de l'enthalpie en fonction de la composition en SiC entre 298 et 453 K

Tableau 3 Variation d'enthalpie de quelques compositions de la solution solide AlN-SiC entre 298 et 453 K

	H_f $J \cdot g^{-1}$
AlN	168
0.9 AlN-0.1 SiC	130
0.8 AlN-0.2 SiC	123
0.7 AlN-0.3 SiC	128
0.6 AlN-0.4 SiC	123
SiC	120

Références

- 1 G. Schneider, L. J. Gauckler et G. Petzow, *Ceram. Int.*, 5 (1079) 101.
- 2 W. Rafaniello, K. Cho et A. V. Virkar, *J. Mater. Sci.*, 16 (1981) 3479.
- 3 W. Rafaniello, M. R. Plichta et A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 272.
- 4 K. Tsukuma, M. Shimada et M. Koizumi, *J. Mat. Sci. Lett.*, 1 (1982) 9.
- 5 A. Zangvil et R. Ruh, *J. Mat. Sci. Lett.*, 3 (1984) 249.
- 6 A. Zangvil et R. Ruh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 260.
- 7 A. Zangvil et R. Ruh, *Mat. Sci. and Engineering*, 71 (1985) 159.
- 8 A. Zangvil et R. Ruh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988) 884.
- 9 R. Ruh, A. Zangvil, J. Barlowe, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (1985) 1368.

- 10 L. D. Bentsen, D. P. H. Hasselman et R. F. Ruh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 3 (1983) C-40 - C-41.
- 11 J. Rocherullé, J. Guyader, P. Verdier et Y. Laurent, *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.*, 22 (1985) 83.
- 12 M. Gambino, P. Rebouillon, J. P. Bros, G. Borzone, G. Cacciamani et R. Ferro, *J. Less-Comm. Metals*, 154 (1989) 195.
- 13 Certificate of Standard Reference Material 720, Synthetic Sapphire, U. S. Dept. of Commerce, Nat. Bur. Stand., Washington D. C., USA.
- 14 T. Kang et R. Castanet, *J. Less-Comm. Metals*, 51 (1977) 125.
- 15 JANAF Thermochemical Tables, Stull et Prophet, 2nd ed., U.S. Dept. of Commerce, N.B.S., 1971.
- 16 Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials, A. Goldsmith et al., The Macmillan Co., New York, 1961.

Zusammenfassung — Durch die Reaktion von pulverisiertem Silizium, Kohlenstoff und Aluminiumnitrid bei 2000°C wurden AlN-SiC- Mischkristalle hergestellt. Im Molverhältnisbereich von 1 AlN - 0 SiC bis 0.5 AlN - 0.5 SiC erhielt man reine Phasen mit Wurtzit-Struktur. Im Temperaturbereich 313-533 K wurden Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und im Temperaturbereich 298-453 K auch die Enthalpieänderungen einiger Gemische gemessen. Es konnte festgestellt werden, daß geringe Zusätze von Siliziumcarbid zu Aluminiumnitrid C_p und H-Werte verursachen, die denen von Siliziumcarbid sehr nahe stehen.