

УДК544.187.2

**ВАРИСТОРЫ ИЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ
SiC И Si₃N₄, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Викулин И.М., Горбачев В.Э., Курмашев Ш.Д.

*Одесская национальная академия связи им. А.С.Попова
65029, Украина, г. Одесса, ул. Кузнечная, 1.
physonat@gmail.com*

**ВАРИСТОРИ ІЗ МОНОДИСПЕРСНИХ КЕРАМІЧНИХ ПОРОШКІВ
SiC І Si₃N₄, ОТРИМАНІ ЗА ДОПОМОГОЮ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЕННЯ**

Вікулин І.М., Горбачов В.Е., Курмашев Ш.Д.

*Одеська національна академія зв'язку ім. О.С. Попова,
65029, Україна, м. Одеса, вул. Кузнечна, 1.
physonat@gmail.com*

**VARISTORS, WHICH OBTAINED FROM CERAMIC POWDERS SiC AND Si₃N₄,
BY MEANS OF LASER RADIATION**

Vikulin I.M., Gorbachev V.E., Kurmashev S.D.

*O.S. Popov Odessa national academy of telecommunications,
1 Kuznechna St., Odessa, 65029, Ukraine.
physonat@gmail.com*

Аннотация. Рассмотрен процесс получения порошков карбида кремния SiC и нитрида кремния Si₃N₄ с применением излучения CO₂-лазера. Технология отличается тем, что используемые в процессе изготовления реагентные газы – силан SiH₄ и аммиак NH₃ (для получения нитрида кремния) или этилен C₂H₄ (для получения карбида кремния) пропускаются через луч CO₂-лазера. При этом получают мелкодисперсные, монодисперсные (содержащие сферические частицы одинакового размера), высокочистые, неагломерированные порошки SiC и Si₃N₄. Изготовленная на основе таких порошков керамика характеризуется минимальными полостями за счет монодисперсности и правильной формы частиц порошков. Варисторы, изготовленные из порошка с применением лазерной обработки, обладают более высокими защитными свойствами.

Ключевые слова: керамика, карбид кремния, нитрид кремния.

Анотація. Запропоновано процес отримання порошків карбиду кремнію SiC і нітриду кремнію Si₃N₄ з використанням випромінення CO₂-лазера. Технологія відрізняється тим, що реагентні газы, які використовуються в процесі виготовлення – силан SiH₄ і аміак NH₃ (для отримання нітриду кремнію) або етилен C₂H₄ (для отримання карбиду кремнію) пропускаються через промінь CO₂-лазера. При цьому виходять дрібнодисперсні, монодисперсні (що містять сферичні частинки однакового розміру), високочисті, неагломеровані, порошки SiC і Si₃N₄. Виготовлена на основі таких порошків керамика характеризується мінімальними порожнинами за рахунок монодисперсності і правильної форми частинок порошків. Варистори, виготовлені з порошку із застосуванням лазерного оброблення, мають більш високі захисні властивості.

Ключові слова: керамика, карбід кремнію, нітрид кремнію.

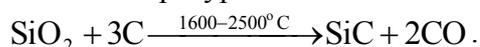
Abstract. The process of obtaining of powders of silicon carbide SiC and silicon nitride Si₃N₄ by means of irradiation of CO₂-laser has been considered. The technology differs by that the used in process of fabrication reagent gases – silane SiH₄ and ammonia NH₃ (for silicon nitride) or ethylene C₂H₄ (for silicon carbide) are passed through the CO₂-laser beam. The finely-dispersed, mono-dispersed (which contain spherical particles of the same size), high purity, not agglomerated powders of SiC and Si₃N₄ have been obtained. The ceramic, obtained from such powders, has a minimum vacuities as the result of a monodispersity and a regular shape of corpuscles of powders. The varistors made of a powders with application of laser treatment, have higher protective properties.

Key words: ceramics, silicon carbide, silicon nitride.

Керамические порошки широко используются в изделиях микроэлектроники, в частности, в гибридных интегральных схемах. Карбид кремния (SiC) имеет низкий коэффициент теплового расширения ($4 \cdot 10^{-6}$ К) и не испытывает фазовые переходы, из-за которых может произойти разрушение материала. Высокая теплопроводность, высокая напряженность электрического пробоя и устойчивость к большим плотностям электрического тока делают его перспективным материалом для высокоомощных устройств. Электрическими устройствами из SiC могут быть нелинейные элементы вентильных разрядников для защиты электроустановок от перенапряжений. На основе керамики из карбида кремния делают варисторы. Карбид кремния используется также для производства графена (графитизация при высоких температурах).

Естественная резистивность карбида кремния к окислению, а также открытие новых путей синтеза кубической формы β -SiC с большей площадью поверхности делает его перспективным в качестве катализатора при окислении углеводородов, таких как бутан, малеиновый ангидрид.

Простейшим способом производства SiC является спекание кремнезема с углеродом в графитовой электропечи при высокой температуре 1600...2500 °С:

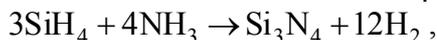


Чистота карбида кремния, образующегося в печи, зависит от расстояния до графитового резистора в ТЭНе. Кристаллы высокой чистоты (обычно бесцветные), а также бледно-желтого и зеленого цвета находятся ближе всего к резистору. На большем расстоянии от резистора цвет изменяется на синий или черный из-за примесей. Загрязнителями чаще всего являются азот и алюминий. Они влияют также на электропроводность полученного материала. Кубический SiC, как правило, выращивается химическим осаждением паров [1].

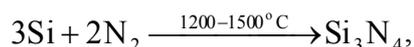
Чистый карбид кремния также может быть также получен путем термического разложения полимера полиметилсилана $(\text{SiCH}_3)_n$ в атмосфере инертного газа при низких температурах. Метод пиролиза достаточно удобен, поскольку из полимера можно сформировать изделие любой формы перед запеканием в керамику [2-5].

Нитрид кремния (Si_3N_4) является основой керамики, которая имеет высокую прочность в широком диапазоне температур, умеренную теплопроводность, низкий коэффициент теплового расширения, достаточно высокий коэффициент упругости и необычайно большую (для керамики) вязкость разрушения. Отличается высокой тепловой ударостойкостью, способностью выдерживать значительные нагрузки при больших температурах, сохраняя при этом хорошую износостойкость. Используется как изолятор и химический барьер при производстве интегральных микросхем. Практический интерес к пленкам нитрида кремния обусловлен возможностью их использования в качестве маскирующих слоев подзатворного диэлектрика в тонкопленочных транзисторах на базе аморфного и поликристаллического кремния и в электрических программируемых элементах памяти (flash память) в качестве запоминающей среды.

Нитрид кремния получают химическим осаждением из парогазовой фазы:



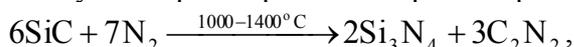
прямым азотированием:



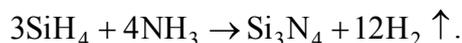
а также термоуглеродным азотированием :



Нитрид кремния можно получать при нагревании карбида кремния с азотом:



а также пропусканием силана в аммиаке:



Стандартная технология предусматривает получение порошков SiC и Si₃N₄ измельчением, “мокрой” химией, реакциями в твердом состоянии. При этом порошки получают полидисперсными, агломерированными, содержат много включений. Технология характеризуется высокой стоимостью, высоким энергопотреблением. Вследствие агломерации и полидисперсности порошка при спекании образуются неконтролируемые полости, в результате чего в керамике образуются трещины, что уменьшает ее механическую прочность, отмечен разброс свойств керамики от партии к партии.

Цель работы: исследование возможности получения монодисперсных, неагломерированных порошков SiC и Si₃N₄. Для этого разработан технологический процесс с применением CO₂-лазера. Порошки синтезировались методом лазерно-индуцированной диссоциации силана (Si₃H₄). Способом диссоциации молекул силана в данном случае является нагрев струи силана непрерывным излучением CO₂-лазера (laser-induced chemical vapour deposition – LICVD). Такой нагрев оказывается возможным вследствие того, что наиболее сильные линии генерации CO₂-лазера, такие, например, как P(18) и P(20) с волновыми числами $k_{18} = 945,98 \text{ см}^{-1}$ и $k_{20} = 944,19 \text{ см}^{-1}$, попадают в контур поглощения молекулы Si₃H₄, соответствующего деформационным колебаниям, центрирующимся вблизи волнового числа $k_{\text{SiH}_4} = 970 \text{ см}^{-1}$ [6].

Данная технология отличается именно тем, что используемые реагентные газы – силан и аммиак (для получения нитрида кремния) или этилен (для получения карбида кремния) пропускаются через луч CO₂-лазера. Для проведения облучения использовался CO₂-лазер “ЛГ-18” с длиной волны излучения $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$. Для этого излучения характерна высокая поглощательная способность силана, аммиака и этилена. Лазерный луч равномерно нагревает сверхнасыщенные газы со скоростью $10^6 \dots 10^8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ до температуры реакции образования SiC и Si₃N₄. Инфракрасное излучение обуславливает термическую реакцию, при которой образуются ядра SiC и Si₃N₄, а насыщенность реагентов уменьшается. Когда заканчивается процесс поглощения реагентными газами, процесс образования SiC и Si₃N₄ прекращается, так как продукты реакции (частицы SiC или Si₃N₄) и газы (водород и азот) – на длине волны $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$ поглощающей способностью не обладают. Быстрый нагрев сверхнасыщенных газов обеспечивает быстрое образование большого количества “зародышей” - ядер, рост которых происходит с одинаковой скоростью и прекращается одновременно, в результате чего полученные частицы имеют одинаковый размер и одинаковую (сферическую) форму.

Охлаждение частиц происходит со скоростью $10^5 \dots 10^6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$, поэтому частицы не спекаются и не образуют жесткие агломераты. Так как лазер настроен на частоту поглощения реагента, он не нагревает другие объекты, например, стенки резервуара, поэтому в порошке отсутствуют инородные включения. Как известно, при использовании широкополосного излучения (в известных технологиях) только небольшая доля энергии поглощается реагентами. В нашем случае вся световая энергия излучения лазера преобразуется в тепловую и полностью поглощается реагентами, вследствие чего общее потребление мощности снижается.

Морфология и размер частиц порошков определялись с помощью системы анализа изображений “Quantimet-720”, просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ-100-01, рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ-1. Использовались также растровая электронная микроскопия поверхности с разрешающей способностью 3 нм, электронная Оже-спектроскопия с пространственной и разделительной способностями анализатора 3 мкм и 0,3% соответственно. Электрофизические методы использовались для изучения вольтамперных характеристик и зависимости электрического напряжения на том или ином элементе электрических цепей от времени. Параметры и характеристики порошков, полученных разными методами приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Параметры и характеристики порошков, полученных разными методами

Метод	Размер частиц порошка, нм	Размер агломератов, нм	Цвет частиц (чистота)	Удельный вес полостей в керамике, %
Термоиндукционный разогрев	10...40	3...6	Бледно-желтый, синий, черный	50
Лазерно-индуцированная диссоциация силана	7...15	0.03...0.08	Бледно-желтый	30

Размеры частиц порошка SiC, полученного лазерно-индуцированным методом, почти вдвое меньше частиц, полученных термически-индуцированным разогревом; агломераты, возникающие при спекании частиц, незначительные по размерам. Частицы SiC почти не имеют посторонних включений, т. е. отличаются высокой чистотой. Удельный вес полостей в керамике, которая изготовлена из порошков, при лазерно-индуцированной диссоциации силана практически в 1,6 раза меньше. Все эти факторы обуславливают высокое качество воспроизведения изделий из керамики SiC от партии к партии при лазерно-индуцированной технологии получения порошков.

Установлено, что порошки SiC и Si₃N₄, полученные по “обычной” технологии являются полидисперсными, содержат много включений. Они представляют собой агломераты дендритной структуры диаметром 3...6 мкм, состоящие из частиц SiC и Si₃N₄ размерами 10...40 нм. Порошки, полученные с использованием CO₂-лазера не выявляли выраженной агломерированности структуры и состояли из частиц размерами 20...40 нм. Получали мелкодисперсный, содержащий сферические частицы приблизительно одинакового размера, высокочистый порошок. Изготовленная на основе таких порошков керамика характеризуется минимальными полостями за счет монодисперсности и правильной формы частиц порошков.

Как уже отмечено, надежность работы радиоэлектронной аппаратуры во многом определяется качеством питающих электрических сетей, в которых могут иметь место перенапряжения длительностью от сотен миллисекунд до нескольких секунд, “провалы” напряжения длительностью до десятков миллисекунд, пропадания (отсутствие напряжения более одного периода) и так далее. Особенно опасны высоковольтные импульсы амплитудой до нескольких киловольт и длительностью от десятков наносекунд до сотен микросекунд. Именно они могут приводить к серьезным сбоям электронной аппаратуры и выходу ее из строя, а также быть причиной пробоя изоляции проводов и даже их возгорания.

По указанным причинам радиоэлектронная аппаратура должна быть защищена от высоковольтных импульсных помех. В настоящее время для защиты радиоэлектронной аппаратуры от внешних импульсных воздействий применяются различные виды экранировки, RC- и LC-фильтры, газоразрядные приборы (разрядники) и полупроводниковые ограничители напряжения.

Эффективным средством защиты аппаратуры от любых импульсных напряжений признаны варисторы – полупроводниковые резисторы, в которых используется эффект уменьшения сопротивления полупроводникового материала при увеличении приложенного напряжения. Наибольшее распространение получили карбид-кремниевые и оксидно-цинковые варисторы. Нами изучались варисторы на основе карбида и нитрида кремния. Для связывания зерен SiC и Si₃N₄ в данном случае использовали легкоплавкое стекло [7, 8].

Токопроводящая фаза в композитах составляла 80...90 ат.%. Единичные варисторы имели форму дисков.

Особенностью вольтамперных характеристик (ВАХ) исследованных элементов является наличие участка малых токов (условно от нуля до нескольких миллиампер), в котором находится рабочая точка варистора и участок больших токов, который определяет защитные свойства и, в частности, напряжение ограничения (рис. 1). Отличительной чертой элементов является двухсторонняя симметричная и резко выраженная нелинейная ВАХ. Электрические характеристики варистора определяются большим сопротивлением утечки и емкостью, которая незначительно изменяется под воздействием напряжения и температуры.

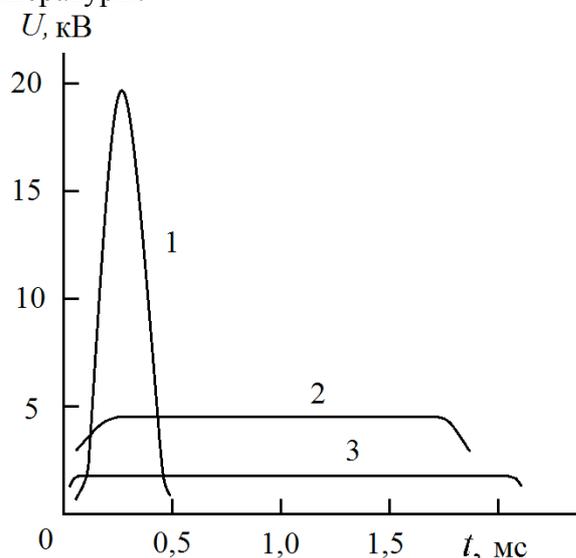


Рисунок 2 – Импульс напряжения в цепи диода в отсутствии варистора (1); при наличии варистора, изготовленного по “стандартной” технологии (2); и варистора, порошок SiC для которого получен с использованием CO₂-лазера ПТ (3)

полупроводника, а на всем его объеме.

В нашем случае варисторы были низковольтными: рабочие напряжения составляли 5...100 В, токи - 1 мА...5 А, коэффициент нелинейности $\beta = 2...10$. Варисторы имеют достаточно большую емкость (100...50000 пФ) в рабочем режиме (когда нет импульсов напряжения). При воздействии импульса напряжения емкость падает практически до нуля. Испытывали их в качестве стабилизаторов напряжения.

При возникновении высоковольтного импульса (рис. 2, график 1) сопротивление варистора резко уменьшается и шунтирует нагрузку, защищая ее и рассеивая поглощенную энергию в виде тепла. При этом через варистор протекает большой импульсный ток. Так как варистор практически безинерционен, то после исчезновения помехи его сопротивление

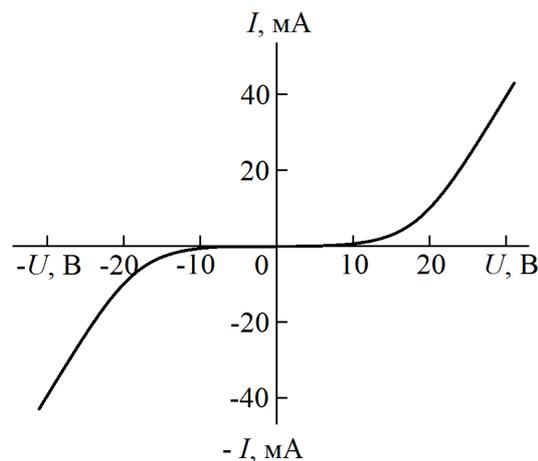


Рисунок 1 – Вольтамперная характеристика варистора на основе SiC

При больших напряжениях на варисторе, и, соответственно, больших токах, проходящих через него, плотность тока в точечных контактах керамики из мелкодисперсных порошков оказывается также большой. Увеличение электропроводности при возрастании напряженности электрического поля объясняют электронной эмиссией из острых граней SiC, микронагревом контактирующих точек, увеличением проводимости оксидных пленок и возрастанием тока через p-n-переходы между зернами. Эти факторы и приводят к нелинейности ВАХ. Малые объемы активных областей обеспечивают малую инерционность тепловых процессов, что определяет их высокое быстродействие. Наряду с этим варисторы способны хорошо поглощать высокоэнергетические импульсы напряжения, так как тепловая энергия рассеивается не на отдельных зернах

вновь становится большим. Таким образом, включение варистора параллельно защищаемому устройству (в нашем случае – выпрямительный диод) не влияет на работу последнего в нормальных условиях, но гасит импульсы опасного напряжения (рис. 2, графики 2 и 3). Видно, что варистор, изготовленный из порошка с применением лазерной обработки, обладает более высокими защитными свойствами рис. 2, график 3).

Аналогичные результаты были получены для порошков Si_3N_4 , хотя следует отметить, что использование нитрида кремния для изготовления варисторов не является типичным.

Выводы. Применение излучения CO_2 -лазера в технологическом процессе позволяет получать неагломерированные, монодисперсные, наноразмерные порошки карбида кремния SiC и нитрида кремния Si_3N_4 . Полученная на основе таких порошков керамика характеризуется минимальными полостями за счет монодисперсности и правильной формы частиц порошков. Варисторы, изготовленные из порошка с применением лазерной обработки обладают более высокими защитными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Lynn G. Properties of silicon carbide / Lynn G. – United Kingdom: IEE, 1995. – 282 p.
2. Park Yoon-Soo. SiC materials and devices / Park Yoon-Soo – Academic Press, 1998. – P. 20.
3. Bunsell A. R. Review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres / Bunsell A. R., Piant, A. A. // Journal of Materials Science. – 2006. – V. 26. – P. 823.
4. Pitcher M. W. Smooth Continuous Films of Stoichiometric Silicon Carbide from Polymethylsilyne / Pitcher M. W., Joray S. J., Bianconi P. A. // Journal of Advanced Materials. – 2004. – V. 44. – P. 706.
5. Laine R. M. Pre-ceramic polymer routes to silicon carbide // Journal of Chemistry of Materials. – 1993. – V. 56. – P. 260.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Накамото К. – М.: Мир, 1966. – 450 с.
7. Курмашев Ш.Д. Легкоплавкие висмутосодержащие стекла / [Курмашев Ш.Д., Бугаева Т.Н., Лавренова Т.И., Марколенко П.Ю., Садова Н.Н., Софронков А.Н., Вакив Н.М.] // Sensor Electronics and Microsystem technologies. – 2012. – V. 3(9). – N 1. – P. 76-81.
8. Курмашев Ш.Д. Зависимость электрофизических параметров нанодисперсных композитов “стекло- RuO_2 ” от размеров агломератов токопроводящей фазы / [Курмашев Ш.Д., Лепих Я.И., Лавренова Т.И., Бугаева Т.Н.] // Sensor Electronics and Microsystem technologies. – 2012. – V. 3(9). – N 2. – P. 56-60.

REFERENCES:

1. Lynn G. Properties of silicon carbide / Lynn G. – United Kingdom: IEE, 1995. – 282 p.
2. Park Yoon-Soo. SiC materials and devices / Park Yoon-Soo – Academic Press, 1998. – P. 20.
3. Bunsell A. R. Review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres / Bunsell A. R., Piant, A. A. // Journal of Materials Science. – 2006. – V. 26. – P. 823.
4. Pitcher M. W. Smooth Continuous Films of Stoichiometric Silicon Carbide from Polymethylsilyne / Pitcher M. W., Joray S. J., Bianconi P. A. // Journal of Advanced Materials. – 2004. – V. 44. – P. 706.
5. Laine R. M. Pre-ceramic polymer routes to silicon carbide // Journal of Chemistry of Materials. – 1993. – V. 56. – P. 260.
6. Nakomoto K. The infra-red spectrums nonorganic and coordination compounds / Nakomoto K. – M.: Mir. – 1966. – 450 p.
7. Kurmashev S.D. Fusible bismuth containing glasses / [Kurmashev S.D., Bugaeva T.N., Lavrenova T.I., Markolenko P.Y., Sadova N.N., Sofronkov A.N., Vakiv N.M.] // Sensor Electronics and Microsystem technologies. – 2012. – V. 3(9). – N 1. – P. 76-81.
8. Kurmashev S.D. Dependence of physical parametres nano-dispersed composite materials "glass- RuO_2 " from sizes of agglomerates of a current-carrying phase / [Kurmashev S.D., Lepih J.I., Lavrenova T.I., Bugaeva T.N.] // Sensor Electronics and Microsystem technologies. – 2012. – V. 3(9). – N 2. – P. 56-60.