

## МАТЕРИАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ SENSORS MATERIALS

---

---

УДК 544.187.2; 621.315.59

### ИЗГОТОВЛЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ SiC И Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> С ПРИМЕНЕНИЕМ CO<sub>2</sub>-ЛАЗЕРА

*Ш. Д. Курмашев<sup>1</sup>, А. Н. Софронков<sup>1</sup>, Т. Н. Бугаева<sup>2</sup>, Т. И. Лавренова<sup>2</sup>, Н. С. Дзюба*

<sup>1</sup>Одесская национальная академия связи им. А. С. Попова

<sup>2</sup>Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

e-mail: kurmash12@gmail.com

### ИЗГОТОВЛЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ SiC И Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> С ПРИМЕНЕНИЕМ CO<sub>2</sub>-ЛАЗЕРА

*Ш. Д. Курмашев, О. Н. Софронков, Т. Н. Бугаева, Т. И. Лавренова, Н. С. Дзюба*

**Аннотация.** Рассмотрен процесс получения порошков SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с применением CO<sub>2</sub>-лазера. Технология отличается тем, что используемые реагентные газы – силан и аммиак (для получения нитрида кремния) или этилен (для получения карбида кремния) пропускаются через луч CO<sub>2</sub>-лазера. Получены мелкодисперсные, содержащие сферические частицы одинакового размера (монодисперсные), высокочистые, неагломерированные порошки SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** керамика, карбид кремния, нитрид кремния

### ВИГОТОВЛЕННЯ МОНОДИСПЕРСНИХ КЕРАМІЧНИХ ПОРОШКІВ SiC І Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> З ВИКОРИСТАННЯМ CO<sub>2</sub>-ЛАЗЕРА

*Ш. Д. Курмашев, А. Н. Софронков, Т. М. Бугайова, Т. І. Лавренова, Н. С. Дзюба*

**Анотація.** Запропоновано процес отримання порошків SiC і Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> з використанням CO<sub>2</sub>-лазера. Технологія відрізняється тим, що реагентні газы, що використовуються, – силан і аміак (для отримання нітриду кремнію) або етилен (для отримання карбиду кремнію) пропускаються через промінь CO<sub>2</sub>-лазера. При цьому виходить високочистий, неагломерований, дрібнодисперсний порошок, що містить сферичні частинки однакового розміру (монодисперсний).

**Ключові слова:** керамика, карбід кремнію, нітрид кремнію

### FABRICATION OF CERAMIC POWDERS SiC AND Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> USING CO<sub>2</sub>-LASER

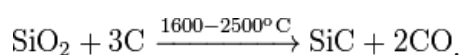
*Sh. D. Kurmashev, A. N. Sofronkov, T. N. Bugaeva, T. I. Lavrenova, N. S. Dzyuba*

**Abstract.** The process of obtaining powders of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub>-laser has been studied. The technology differs in that the used reagent gases - silane and ammonia (for silicon nitride) or ethylene (for silicon carbide) are passed through the CO<sub>2</sub>-laser beam. Fine agglomerated powders of high purity SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> containing spherical particles of the same size (monodispersed) have been obtained.

**Keywords:** 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 ( $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 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 высокомоощных устройств. Электрическими устройствами из SiC могут быть нелинейные элементы вентиляционных 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 резистентность карбида кремния к окислению, а также открытие новых путей синтеза кубической формы  $\beta$ -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:



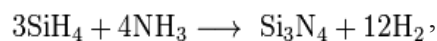
Чистота карбида кремния, образующегося в печи, зависит от расстояния до графитового резистора в ТЭНе. Кристаллы высокой чистоты (обычно бесцветные), а также бледно-желтого и зеленого цвета находятся ближе всего к резистору. На большем расстоянии от резистора цвет изменяется на синий или черный из-за 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 может быть также получен путем термического разложения полимера полиметилсилана ( $(\text{SiCH}_3)_n$ ), в атмосфере

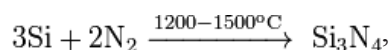
инертного газа при низких температурах. Метод пиролиза достаточно удобен, поскольку из полимера можно сформировать изделие любой формы перед запеканием в керамику [2-5].

Нитрид кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 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 применения 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.

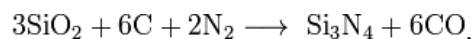
Нитрид кремния получают химическим осаждением из парогазовой фазы:



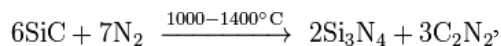
прямым азотированием:



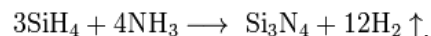
а также термоуглеродным азотированием:



Нитрид кремния можно получать при нагревании карбида кремния с азотом:



а также пропусканием силана в аммиаке



Стандартная технология предусматривает получение порошков SiC и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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 полиди-

сперсности 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.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения монодисперсных, неагломерированных порошков SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Для этого разработан технологический процесс с применением CO<sub>2</sub>-лазера. Порошки синтезировались методом лазерно-индуцированной диссоциации силана (Si<sub>3</sub>H<sub>4</sub>). Способом диссоциации молекул силана в данном случае является нагрев струи силана непрерывным излучением CO<sub>2</sub>-лазера (laser-induced chemical vapour deposition – LICVD). Такой нагрев оказывается возможным вследствие того, что наиболее сильные линии генерации CO<sub>2</sub>-лазера, такие, например, как P(18) и P(20) с волновыми числами  $\nu_{18}=945.98 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{20}=944.19 \text{ см}^{-1}$ , попадают в контур поглощения молекулы Si<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, соответствующего деформационным колебаниям, центрирующимся вблизи волнового числа  $\nu_{\text{SiH}_4}=970 \text{ см}^{-1}$  [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 CO<sub>2</sub>-лазера. Для проведения облучения использовался CO<sub>2</sub>-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  $10^6 \dots 10^8 \text{ }^\circ\text{C/c}$  до температуры реакции образования SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Инфракрасное излучение обуславливает термическую реакцию, при которой образуются ядра SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а насыщенность реагентов уменьшается. Когда заканчивается процесс поглощения реагентными газами, процесс образования SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> прекращается т.к. продукты реакции (частицы SiC или Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 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  $10^5 \dots 10^6 \text{ }^\circ\text{C/c}$ , 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 вольт-амперных характеристик и зависимости электрического напряжения на том или ином элементе электрических цепей от времени.

Установлено, что порошки SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученные по «обычной» технологии являются полидисперсными, содержат много включений. Они представляют собой агломераты дендритной структуры диаметром 3...6 мкм, состоящие из частиц SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> размерами 10...40 нм. Порошки, полученные с использованием CO<sub>2</sub>-лазера не выявляли выраженной агломерированности структуры и состояли из частиц размерами 20...40 нм. Получали мелкодисперсный, содержащий сферические частицы приблизительно одинакового размера, высококачественный порошок. Изготовленная на основе таких порошков керамика характеризуется ми-

нимальными 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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в данном случае использовали легкоплавкое стекло [7, 8]. Токопроводящая фаза в композитах составляла 80-90 ат.%. Единичные варисторы имели форму дисков.

Особенностью вольт-амперных 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.

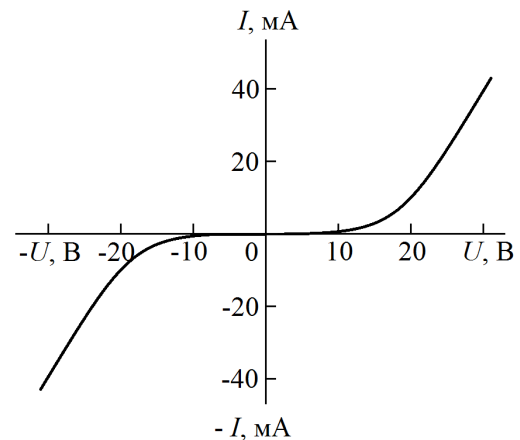


Рис.1. Вольт-амперная характеристика варистора на основе SiC.

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 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 до-

статочную 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, гр.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 безынерционен, то после исчезновения помехи его сопротивление 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, гр.3).

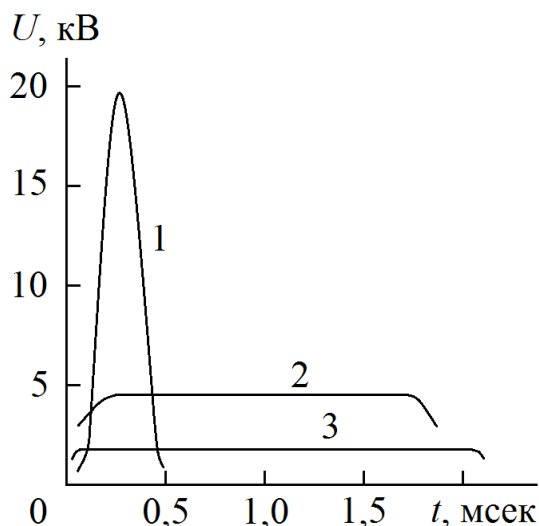


Рис. 2. Импульс напряжения в цепи диода в отсутствие варистора(1), при наличии варистора, изготовленного по «стандартной» технологии (2), и варистора, порошок SiC для которого получен с использованием CO<sub>2</sub>-лазера.

Аналогичные результаты были получены для порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, хотя следует отметить, что использование нитрида кремния для изготовления варисторов не является типичным.

Показано, что применение излучения CO<sub>2</sub>-лазера в технологическом процессе позволяет получать неагломерированные, монодисперсные, наноразмерные порошки SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### Список использованной литературы

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