

固相烧结 SiC 陶瓷的非线性电学行为研究

陈 健, 殷 杰, 朱云洲, 杨 勇, 陈忠明, 张景贤, 刘学建, 黄政仁

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 结构陶瓷工程研究中心, 上海 200050)

摘 要: 固相烧结 SiC(SSiC)陶瓷大多数用于结构陶瓷材料, 用于电子和电阻元器件的研究很少。实验以添加不同 C 含量的致密 SSiC 陶瓷材料为研究对象, 研究了添加不同 C 含量 SSiC 陶瓷的伏安特性、电阻率与电流密度的变化关系及电阻率与温度的变化关系。研究结果表明: SSiC 陶瓷表现出明显的非线性电学特性, 其电阻率随着电流的增大而降低; 对于添加 3wt% C 含量的 SSiC 陶瓷, 当电场强度超过 15.8 V/mm 时, 晶界势垒被击穿; 对于添加 6wt% C 含量的 SSiC 陶瓷, 当电场强度超过 70.7 V/mm 时, 晶界势垒被击穿, 它们的电阻率将为晶粒所控制, 电阻率较小; 同时, 在电场强度 1 V/mm 条件下, SSiC 陶瓷电阻率随着温度的升高而降低, 表现出很好热敏特性, 从常温的 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 变化为 400℃ 的 $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。

关 键 词: SiC; 固相烧结; 非线性电阻; 热敏电阻

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Nonlinear Electrical Behavior of Solid State Sintered SiC Ceramics

CHEN Jian, YIN Jie, ZHU Yun-Zhou, YANG Yong, CHEN Zhong-Ming, ZHANG Jing-Xian,
LIU Xue-Jian, HUANG Zheng-Ren

(Structural Ceramics Engineering Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The solid state sintered SiC (SSiC) ceramics are mainly used for structural materials, but they are rarely used for electronic devices and resistance components. In this work, the electrical properties of the SSiC ceramics with different carbon additives were investigated, including V - I characteristic, the relationship between current and resistance, as well as the relationship between temperature and resistance. These results show that the SSiC ceramics present obvious nonlinear electrical behavior and their resistance decreases with the current increase. When the electrical field intensity is over 15.8 V/mm for the SSiC ceramics with 3wt% carbon additives, as well as 70.7 V/mm for the SSiC ceramics with 6wt% carbon additives, the boundary barrier is breakdown and the resistance becomes very low, due to the resistance being only controlled by the grain size. The resistance of the SSiC ceramics decreases with the temperature increase at the electrical field intensity of 1 V/mm, indicating thermo-sensitive characteristic of SSiC ceramics of which the resistance is changed from $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ at 25℃ to $5 \Omega \cdot \text{cm}$ at 400℃.

Key words: SiC; solid state sintered; nonlinear resistance; thermistor

在工业应用中, 越来越多的传感器和致动器部署在温度较高的环境中, 标准的半导体和元件所能

承受的温度最高约为 125℃, 因此业界迫切需要新的元件具有更高的封装密度, 并可在高达 300℃

收稿日期: 2016-03-23; 收到修改稿日期: 2016-05-19

基金项目: 国家自然科学基金(51302288) National Natural Science Foundation of China (51302288)

作者简介: 陈 健(1981-), 男, 副研究员. E-mail: nannancj@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 黄政仁, 研究员. E-mail: zhrhuang@mail.sic.ac.cn

(572 ℃) 的温度下可靠地工作。固相烧结碳化硅 (Solid state sintered SiC-SSiC) 陶瓷的烧结助剂含量较低, 具有高温稳定性, 耐强酸强碱环境等特性, 常应用于机械工业、汽车和化工领域中的轴承、活塞及密封环等部件^[1-5], 很少应用于电子元器件行业, 而 SiC 材料以其材料本身所具备的优势而被业界称为“极端电子学器件”的基础材料^[6], 它具有半导体特性, 临界击穿电场和热导率高, 介电常数低, 是制造高温、高辐射条件下工作的高频大功率器件和高功率密度、高集成度器件的优良材料^[7-12]。SiC 材料具有非线性电阻特性, 主要包括热敏特性和压敏特性。目前实用化的 SiC 电子器件主要有 SiC 半导体材料和热敏电阻^[13-16], 其中半导体材料主要通过射频溅射方法获得的薄膜型和升华法制备的单晶型材料, 这些电子器件的制作成本非常高而且也无法通过设计获得不同形状和尺寸较大的材料。文献^[16]报道的热敏电阻主要是简单的重结晶 SiC, 没有添加任何烧结助剂, 材料无法高温致密化, 耐腐蚀性能和力学性能相对较差。而通过粉体烧结致密化方法获得的 SSiC 陶瓷材料, 其制作方法简单, 形状和尺寸可以根据需要进行设计, 制作成本较低, 可以规模化生产等特点。目前对于 SiC 非线性电阻陶瓷的研究很少, 而且研究得不够深入, 文献^[17-20]通过在 SiC 粉体中掺杂第二相的方法获得高电阻的 SiC 复相陶瓷, 但是陶瓷性能是在低电场强度下测试的, 没有继续研究其伏安特性和耐电场强度特性, 而这些研究将为获得高电阻晶界相提供研究基础^[21]。结合 SSiC 陶瓷材料优良的物理化学性能, 本工作通过深入研究其电学性能, 包括伏安特性和电阻率随温度的变化关系等, 从而对 SSiC 的电学性能有深入的了解, 为拓展 SSiC 陶瓷的应用领域提供理论支持和奠定基础。

1 实验方法

实验原料选用平均粒径为 0.5 μm 的 SiC 粉体 (FCP-1, Norton Co, Lillesand, Norway), 碳化硼 (B₄C) 和纳米碳黑作为烧结助剂, 酚醛树脂作为成型粘结剂。将上述原料 SiC 粉体、B₄C-0.5wt% (占粉体总量)、与纳米碳黑按照比例加入到无水乙醇中, 控制酚醛树脂裂解碳为粉体质量的 3wt%, 纳米碳黑添加量分别为粉体质量的 0、1wt%、2wt%、3wt%, 两者碳添加总量分别为粉体总质量的 3wt%、4wt%、5wt%、6wt%。原料球磨混合后干燥, 过筛后经 40 MPa 干压、200 MPa 等静压成型,

成型样品经 1000 ℃ 脱粘后, 再在高温烧结炉中经 2200 ℃ 保温 1 h 烧结。

采用阿基米德法测定烧结后 SSiC 陶瓷样品的密度。采用三点弯曲法在 Instron 5566 材料试验机测试 SSiC 陶瓷样品的力学性能, 样品尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm, 加载速率为 0.5 mm/min, 性能数据为 5 根试样数据的平均值。采用 Olympus 光学显微镜和扫描电镜 (Scanning electron microscopy-SEM) 观察 SSiC 陶瓷微观结构, 观察前将样品抛光并经熔融 NaOH 腐蚀。测定 SSiC 陶瓷电学性能之前, 对其表面进行高温银浆电极处理。采用 Agilent4294A 精密阻抗分析仪获得 Nyquist 图来分析 SSiC 陶瓷的等效电路图, 采用 Keithley2450 多通道测试系统测试 SSiC 陶瓷伏安特性曲线, 通过将马弗炉升温 SSiC 陶瓷材料, 并采用 Keithley2450 多通道测试系统测定 SSiC 陶瓷电阻率与温度的变化关系。

2 结果与讨论

2.1 不同 C 含量 SSiC 陶瓷力学性能与微观结构

添加不同 C 含量的 SSiC 陶瓷样品经 2200 ℃ 的高温烧结, 获得的样品烧结都比较致密, 力学性能良好。随着添加 C 含量的增多, 其抗弯强度增加 (如表 1 所示), 主要由于 C 抑制了晶粒的长大, 随着 C 含量的增加, 晶粒减小, 如图 1 所示。C 作为 SSiC 陶瓷中常用的烧结助剂, 添加的 C 含量在 3wt%~6wt% 变化时, 可以获得高致密度和优良力学性能的 SSiC 陶瓷材料, 同时烧结后 C 以第二相形式分布于 SSiC 陶瓷中, 没有形成联通的相, 如图 2 所示。

2.2 不同 C 含量 SSiC 陶瓷的等效电路图和电阻率变化规律

通过交流阻抗法对不同 C 含量的 SSiC 陶瓷进行测试, 测试频率范围为 40 Hz~110 MHz, 电场强度为 0.1 V/mm, 结果如图 3 所示。其测试结果符合以下公式^[22]:

表 1 不同 C 含量 SSiC 陶瓷室温下的性能
Table 1 Properties of SiC with different C contents at room temperature

C additives	Density/ (g · cm ⁻³)	Relative density/%	Flexural strength/MPa
3wt%	3.08±0.03	97%	303.7±17.3
4wt%	3.09±0.02	98%	378.3±10.1
5wt%	3.09±0.01	98%	405.4±19.2
6wt%	3.11±0.01	99%	486.2±20.4

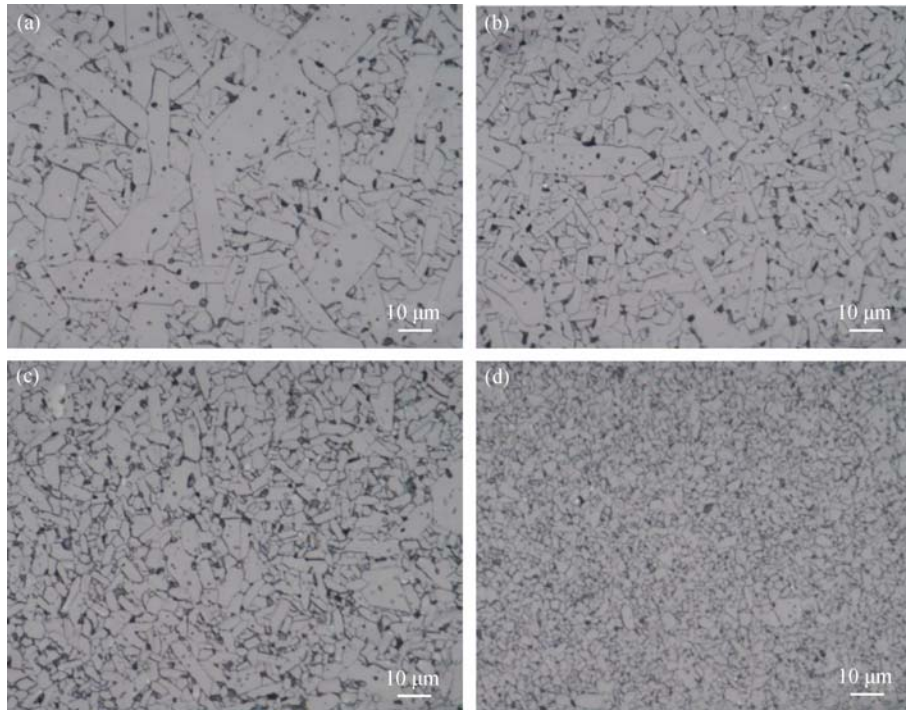


图 1 不同 C 含量 SSiC 陶瓷的微观结构

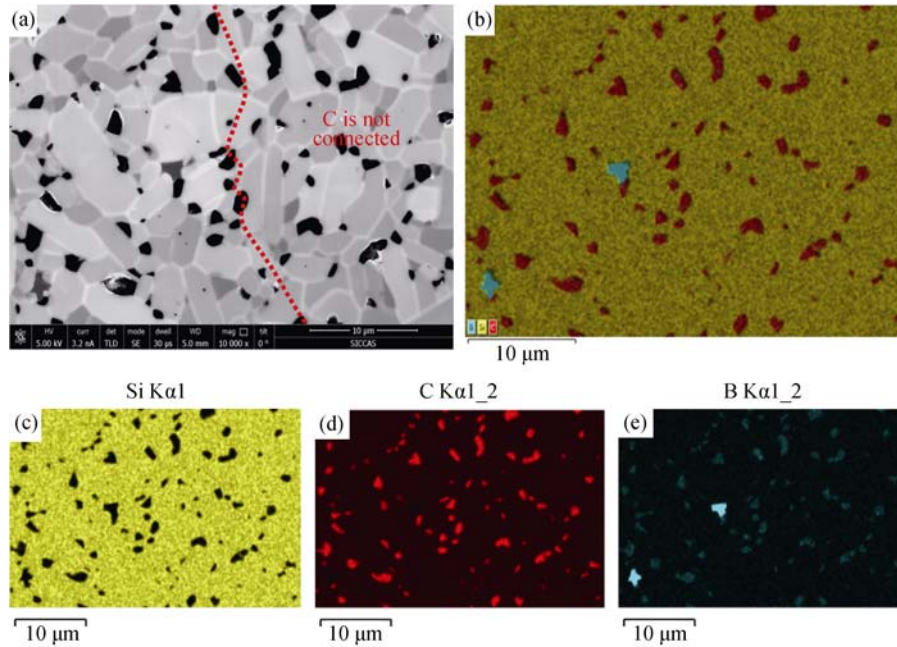
Fig. 1 Microstructure of SSiC with different C contents
(a) 3wt%; (b) 4wt%; (c) 5wt%; (d) 6wt%

图 2 6wt%C-SSiC 陶瓷 SEM 照片(a)和元素扫描图(b-Si/C/B, c-Si, d-C, e-B)

Fig. 2 SEM images (a) and element distribution (b-Si/C/B, c-Si, d-C, e-B) of 6wt%C-SSiC ceramics

$$(Z' - R_G - \frac{R_B}{2})^2 + Z''^2 = (\frac{R_B}{2})^2 \quad (1)$$

$$Z' = R_G + \frac{R_B}{1 + R_B^2 \omega^2 C^2} \quad (2)$$

$$Z'' = -\frac{\omega R_B^2 C}{1 + R_B^2 \omega^2 C^2} \quad (3)$$

Z' 为交流阻抗实部, Z'' 为交流阻抗虚部, R_G 为晶粒电阻率, R_B 为晶界电阻率, C 为电容, ω 为电流频率。根据其等效电路图, SSiC 陶瓷阻抗主要由晶粒电阻率和晶界电阻率, 以及与晶界电阻率并联的晶界电容所组成。当频率趋于 0 时, 陶瓷的阻抗为晶粒电阻率与晶界电阻率之和; 当频率趋于无穷大

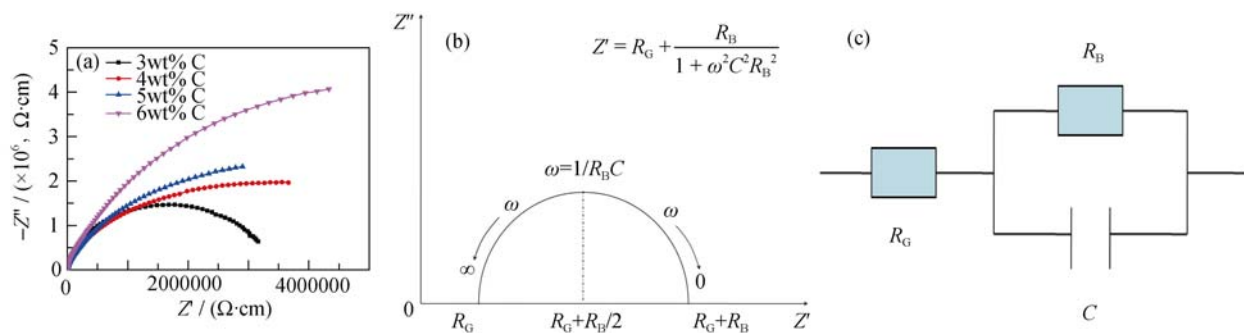


图 3 不同含量 C 的 SSiC 陶瓷的 Nyquist 图谱(a)和理想的 Nyquist 图谱(b)及其等效电路图(c)
Fig. 3 Nyquist plots of SSiC ceramics with different C contents (a), theory Nyquist plots (b) and equivalent circuits (c).

时,陶瓷的阻抗仅仅由晶粒电阻率决定,即 $\omega \rightarrow \infty$, $Z' = R_G$ 。并由此可以推测 SSiC 陶瓷的晶粒电阻率大小如表 2 所示。

由表 2 可以看出晶粒电阻率较小,随着 C 含量增加,晶粒电阻率变化不大,主要是由于 B_4C 固溶于 SiC 中, B 元素掺杂取代 Si 的位置,形成空位, SiC 晶粒变成 P 型半导体。晶界电阻率很大,是由于晶界电阻率主要由肖特基势垒 Φ_B 所决定,如公式(4)所示:

$$R_B = R_0 \exp\left(\frac{e\Phi_B}{kT}\right) \tag{4}$$

其中 R_0 为肖特基势垒 Φ_B 为零时材料的电阻率。

当 $\omega \rightarrow 0$, $Z' = R_B + R_G$, 由图 3 可以看出:随着 C 含量的增加,SSiC 陶瓷的电阻率增大,主要是由于随着 C 含量的增多,晶粒减小,晶界数量增多,肖特基势垒 Φ_B 增大。由于 $R_B \gg R_G$, 不同 C 含量 SSiC 陶瓷的电阻率 $R = R_B + R_G$ 主要取决于晶界电阻率 R_B ,而且与 C 含量增加无关,因为第二相 C 并没有形成联通相(如图 2),因此电阻率 $R(\omega=0)$ 随着 C 含量增加反而增大:

$$R_{(6wt\%C)} > R_{(5wt\%C)} > R_{(4wt\%C)} > R_{(3wt\%C)}$$

2.3 SSiC 陶瓷的伏安特性和非线性系数

通过 Keithley2450 系统测试不同 C 含量下 SiC 陶瓷的伏安特性曲线,如图 4 所示。从图 4 可以看出,表现明显的非线性特性,随着电场强度 U 的增加,电流密度 I 非线性增加。对于添加 3wt%C 含量 SSiC 陶瓷,陶瓷的电阻率随着电流密度的增加而减小,当电场强度超过 15.8 V/mm 时,继续增大电流

密度,场强降低,电阻率降低;对于添加 6wt%C 含量 SSiC,陶瓷的电阻率随着电流密度的增加而减小,当电场强度达到 70.7 V/mm 时,继续增大电流密度,电场强度会降低,电阻率同样继续降低。由等效电路图可以看出,在电场强度超过一定值时,晶界势垒被击穿,此时电阻率主要由晶粒电阻率所决定,而晶粒电阻率非常小,如表 2 所示。根据公式(5)H 为位形系数,与非线性电阻的体积形状、电阻片的串、并联组合以及材质有关):

$$I = HU^\alpha \tag{5}$$

不同 C 含量 SiC 陶瓷的非线性系数 α 为:

$$\alpha = \frac{d \lg I}{d \lg U} \tag{6}$$

由表 3 可以看出,随着 C 含量的增加,SSiC 陶瓷非线性系数减小,而压敏电压(1 mA/cm²)在升高,主要是由于 C 含量的增加,晶粒减小,晶界数量增多,肖特基势垒高度在增加,相应晶界电阻率增大,对于 SSiC 而言晶界干净,晶界宽度基本没有变化,因此非线性系数在减小,压敏电压在增大。

2.4 SSiC 陶瓷的热敏特性

在 1 V/mm 的电场强度下测定 SSiC 陶瓷电阻率随温度的变化关系,由图 5 可以看出 SSiC 陶瓷电阻率随着温度升高而降低,表现为很好热敏特性,从常温的 10⁶ Ω·cm 变化为 400℃ 的 5 Ω·cm 左右。通过对图 5 曲线分析,在 220℃ 以下的低温温度段有两个温度阶段电阻率的对数与温度的倒数表现为线性

表 3 不同 C 含量 SSiC 陶瓷非线性系数和压敏电压
Table 3 Non-linear coefficient and varistor voltage of SSiC ceramics

C	3wt%	4wt%	5wt%	6wt%
α	1.80	1.60	1.44	1.16
$U_{1mA}/(V \cdot mm^{-1})$	2.2	3.7	4.2	10.6

表 2 不同 C 含量 SSiC 陶瓷晶粒电阻率

Table 2 Grain resistance of SSiC ceramics with different carbon contents

C	3wt%	4wt%	5wt%	6wt%
$R_G/(\Omega \cdot cm)$	150	148	146	48

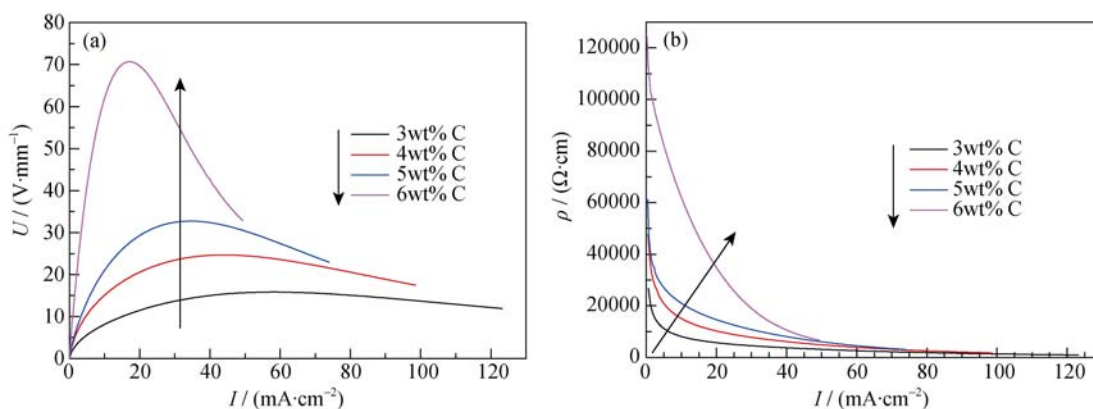


图 4 不同 C 含量 SSiC 陶瓷伏安特性曲线(a)及电阻率随电流密度变化曲线(b)

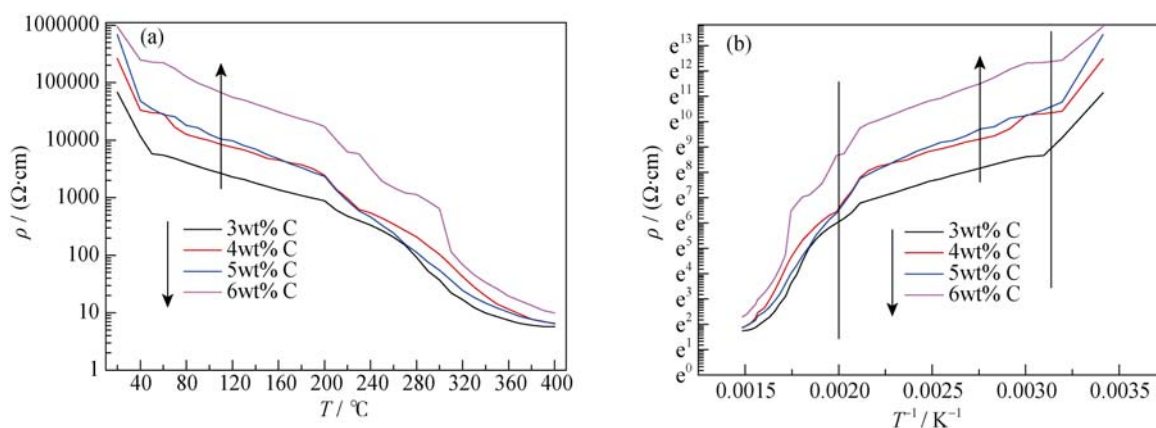
Fig. 4 V - I curves of SSiC ceramics with different C contents (a) and relationship between current density and resistance (b)

图 5 不同 C 含量 SSiC 陶瓷的热敏特性(a, b-取对数)

Fig. 5 Thermosensitivity of SSiC ceramics with different C contents (a, b- logarithmic)

关系, 即材料电阻率的对数与温度的倒数符合 Arrhenius 公式:

$$\ln R_B = \ln R_0 + \frac{e\Phi_B}{k} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

$$\ln R_B = \ln R_0 + \beta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

(β 为材料的敏感指数)

而在大于 220℃ 的高温阶段, 材料电阻率的对数与温度的倒数不符合 Arrhenius 公式, 因为在高温阶段, 材料晶界被击穿, 此时陶瓷材料的电阻率主要由晶粒控制, 因此不能用 Arrhenius 公式来解释, 这也证明了之前的分析。

3 结论

1) SSiC 陶瓷表现出明显的非线性电学行为, 通过控制电压和温度可以调控 SSiC 陶瓷的电阻率;

2) 随着添加 C 含量的增加, SSiC 陶瓷电阻率增加, SSiC 陶瓷中第二相 C 没有形成联通的相, 因此

SSiC 陶瓷电阻率与第二相 C 的存在没有直接关系, 但是由于随着添加 C 含量的增加, 晶粒减小, 晶界增多, 晶界势垒增大, 导致陶瓷电阻率增加;

3) SSiC 陶瓷随着添加 C 含量的增加, 压敏电压增加, 非线性系数减小, 压敏特性减小;

4) SSiC 陶瓷电阻率随着电流密度的增加而降低, 对于添加 3wt%C-SSiC 陶瓷, 当电场强度超过 15.8 V/mm 时, SSiC 陶瓷晶界势垒被击穿; 对于添加 6wt%C-SSiC 陶瓷, 当电场强度超过 70.7 V/mm 时, SSiC 陶瓷晶界势垒被击穿, 它们的电阻率将为晶粒所控制, 电阻率较低;

5) 在电场强度 1 V/mm 条件下, SSiC 陶瓷电阻率随着温度的升高而降低, 表现为很好的热敏特性, 从常温的 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 变化为 400℃ 的 $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右;

总体而言, SSiC 陶瓷具有非线性电学特性, 可以作为低压压敏陶瓷和热敏陶瓷使用, 但是非线性系数偏小, 还有很大的提高空间, 有待进一步深入的研究。

参考文献:

- [1] CHEN J, HUANG Z R, CHEN Z M, *et al.* The effect of carbon on surface quality of solid state sintered silicon carbide as optical materials. *Mater. Charact.*, 2014, **89**: 7–12.
- [2] GAO J Q, CHEN J, LIU G L, *et al.* Improvement on surface quality of solid sintering SiC ceramics. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2012, **9(4)**: 847–852.
- [3] GAO J Q, CHEN J, LIU G L, *et al.* Role of microstructure on surface and subsurface damage of sintered silicon carbide during grinding and polishing. *Wear*, 2010, **270(1/2)**: 88–94.
- [4] 江东亮, 李龙土, 欧阳世翥等主编. 中国材料工程大典(第 8 卷)(无机非金属材料). 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [5] LI Y S, YIN J, WU H B, *et al.* High thermal conductivity in pressureless densified SiC ceramics with ultra-low contents of additives derived from novel boron-carbon sources. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34(10)**: 2591–2595.
- [6] ZHANG Y M, TANG X Y, SONG Q W. Status of SiC power semiconductor devices. *Advanced Materials Industry*, 2015, **10**: 26–31.
- [7] QIAN Z M, ZHANG J M, SHENG K. Status and development of power semiconductor devices and its applications. *Chin. Soc. for Elec. Eng.*, 2014, **34(29)**: 5149–5161.
- [8] WANG X M. Researches and applications of wide band gap SiC power devices in electric vehicles. *Chin. Soc. for Elec. Eng.*, 2014, **34(3)**: 371–378.
- [9] SHENG K, GUO Q, ZHANG J M *et al.* Development and prospect of SiC power devices in power grid. *Chin. Soc. for Elec. Eng.*, 2012, **32(30)**: 1–7.
- [10] ZHAO M, XU H Y, YANG Q, *et al.* Research of packaging technology on SiC power devices under high temperature and high voltage. *Smart Grid*, 2014, **4**: 252–258.
- [11] SON N T, CARLSSON P, GALLSTROM A, *et al.* Deep levels responsible for semi-insulating behavior in vanadium-doped 4H-SiC substrates. *Mater. Sci. Forum.*, 2009, **600–603(1)**: 401–404.
- [12] SON N T, CARLSSON P, GALLSTROM A, *et al.* Prominent defects in semi-insulating SiC substrates. *Physica B: Condensed Matter*, 2007, **401–402(1)**: 67–72.
- [13] TODOROVA Z, DISHOVSKY N, DIMITROV R, *et al.* Natural rubber filled SiC and B₄C ceramic composites as a new NTC thermistors and piezoresistive sensor materials. *Polym. Compos.*, 2008, **1(29)**: 109–118.
- [14] GUO L, NING S F, YU K K, *et al.* Study progress of silicon carbide nonlinear property. *Insulating Materials*, 2005, **3**: 60–64.
- [15] ROBERTSO J. The Application of METROSIL®SiC nonlinear Resistance in De-excitation System. Proceedings of the 2nd International conference on Hydraulic Power Generation Technology, 2005.
- [16] QIU S C, HUANG H R, XU Y Z, *et al.* The conduction mechanism of SiC ceramic thermistors. *J. Huangzhong. Univ. of Sci. & Tech.*, 1992, **20(6)**: 103–108.
- [17] LI Y S, YIN J, WU H B, *et al.* Enhanced electrical resistivity in SiC-BN composites with highly-active BN nanoparticles synthesized via chemical route. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35(5)**: 1647–1652.
- [18] LI Y S, YIN J, WU H B, *et al.* Microstructure, Thermal conductivity, and electrical properties of *in situ* pressureless densified SiC-BN Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98(3)**: 879–887.
- [19] LIANG H Q, YAO X M, HAO D, *et al.* High electrical resistivity of spark plasma sintered SiC ceramics with Al₂O₃ and Er₂O₃ as sintering additives. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35**: 399–403.
- [20] LI Y S, WU H B, YIN J, *et al.* High electrical resistivity of pressureless sintered *in situ* SiC-BN composites. *Scr. Mater.*, 2013, **69(10)**: 740–743.
- [21] BUENO P R, LEITE E R, OLIVEIRA M M, *et al.* Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: a potential barrier formation mechanism. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 48–50.
- [22] CONWAY B E, BOCKRIS J O M, WHITE R E, *et al.* Electrochemistry Impedance Spectroscopy and Its Application: Modern Aspects of Electrochemistry. New York: Kluwer Academic Publishers, 1999, **32**: 143–348.