

空气环境下退火温度对连续 SiC 自由膜结构与发光特性的影响

Influence of Annealing Temperature on the Structure and Photoluminescence Properties of Continuous Freestanding SiC Films in Air

姚荣迁^{1,2,3},冯祖德^{1,2},

林宏毅^{1,2},张冰洁^{1,2},余煜玺^{1,2}

(1 厦门大学 福建省特种先进材料重点实验室, 福建 厦门 361005; 2 厦门大学 材料学院,福建

厦门 361005; 3 厦门大学 化学化工学院,福建 厦门 361005)

YAO Rong-qian^{1,2,3}, FENG Zu-de^{1,2},

LIN Hong-yi^{1,2}, ZHANG Bing-jie^{1,2}, YU Yu-xi^{1,2}

(1 Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen

University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2 College of Materials,

Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 3 College of Chemistry and

Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

摘要: 采用熔融纺膜与先驱体转化法相结合制备出连续 SiC 自由薄膜,研究薄膜在 1300,1400,1500 温度下空气退火处理的氧化行为,以及退火温度对薄膜微观结构、光致发光特性(PL)、硬度和电阻率的影响。结果表明,SiC 薄膜在 1300 具有较佳的抗氧化和发光特性,随着退火温度的升高,薄膜的抗氧化和发光特性略有降低,薄膜中无定型 SiO_xC_y 减少,-SiC 晶粒长大及游离碳增多,薄膜表面硬度与电阻率下降,表面惰性致密氧化层的生成保护阻挡氧扩散,从而有效减缓薄膜进一步被氧化。

关键词: 碳化硅自由薄膜;抗氧化;退火温度;光致发光

中图分类号: TQ174;O482.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2009)Suppl1-0241-04

Abstract: Continuous freestanding SiC films were successfully prepared by melt spinning of precursor. The films were annealed in air at 1300, 1400 and 1500, respectively. The effect of annealing temperature on the microstructure, oxidation behavior, photoluminescence, hardness and electrical resistivity of freestanding SiC films were studied. The results show that the specimens after being annealed at 1300 for 1h exhibit excellent oxidation resistivity and PL performance. And the dense oxide layer produced by the rapid oxidation of SiC can effectively protect the specimens against the further oxidation attack. Oxidation resistivity, PL intensity and surface hardness of films decrease slightly with the increase of annealing temperature was due to a combination of formation of dense outer oxide layer, crystal growth of -SiC, decomposition of amorphous SiO_xC_y and increase of free carbon phase.

Key words: freestanding SiC film; oxidation resistivity; annealing temperature; photoluminescence

碳化硅(SiC)材料由于其具有禁带宽度大、击穿电压高、电子饱和漂移速度高、电子迁移率高、热导率高、介电常数小、抗辐射能力强、耐高温、抗氧化、耐磨、耐腐蚀和化学稳定性好等优良的物理化学特性,在强辐射、高温、高频、大功率和腐蚀性等极端恶劣条件下的光电子集成器件和微电子机械系统(MEMS)方面具

有广阔的应用前景;室温下带隙为($E_g = 2.3 \sim 3.3 \text{ eV}$),是一种较为理想的短波长发光材料^[1-3],已有研究者用其成功制作了蓝光发光二极管(LED),SiC肖特基二极管,紫外传感器,高温气体传感器和高温压力传感器等^[4-6]。

与金属和金属间化合物相比,SiC薄膜具有较好

的高温力学性能^[7]。由此, SiC 薄膜被认为是一种优异的高温结构功能一体化材料和耐火材料,除用作耐磨镀层及涂装材料外,还可用作聚变堆的第一壁材料^[8,9]。用热氧化方法生长二氧化硅(SiO₂)膜是制作 SiC 高温半导体器件必不可少的关键工艺。SiC 表面所生成的 SiO₂ 具有稳定的化学特性和良好的电绝缘特性,可用作器件的保护层和钝化层、电性能的隔离以及工艺掩膜等^[10,11]。因此研究其高温抗氧化性能和发光特性对该类材料的改进和应用具有重要意义。

先驱体法是将有机硅先驱体通过加热裂解转化为 SiC 陶瓷的一种工艺方法,目前主要应用于制备 SiC 纤维和 SiC 基复合材料^[12,13]。本工作采用熔融纺膜与先驱体转化法相结合制备出连续 SiC 自由薄膜,其具有性能稳定、缺陷少等优点,可作为结构功能一体化材料,应用于复杂的光电子集成器件和 MEMS 领域中,并且在制作发光元件时,因无需借助基片,工艺简单,成本低,不存在 SiC 薄膜与衬底基片之间由于热膨胀系数与晶格不匹配,而造成薄膜中缺陷较多的问题。本研究结果进一步探索连续 SiC 自由薄膜在高温空气气氛环境下的抗氧化与发光特性,为其在高温结构功能陶瓷领域的应用提供必要的基础数据,并为其用于制备和改进耐高温、强辐射光电子器件和 MEMS 奠定基础。

1 实验方法

1.1 连续 SiC 自由薄膜制备

称取 10g 的聚碳硅烷 (PCS) 固体,其数均分子量为 1426,放入自制喷膜装置中的喷膜料桶内,装上喷膜板后放入脱泡炉内,设置升温程序:100min 温度从室温升到 270,再 20min 升到 290,在 290 保温 3h。取出喷膜装置,立即放入小型熔融纺丝机,设置纺膜温度 250~265,然后进行纺 PCS 自由原膜。通过喷膜装置中的喷膜口把熔融的连续 PCS 自由原膜拉制出来缠绕在卷丝筒上,调节好卷丝筒的转速,使得 PCS 自由原膜均匀地缠绕,通过调节转速与喷膜口尺寸可控制 PCS 薄膜的厚度。将制得的 PCS 自由原膜在空气中进行氧化交联:把样品放入快速升温管式炉中,通入空气,流量为 200mL/min,设置升温程序为:以 3 /min 从室温升到 100,以 0.25 /min 从 100 升到 190,在 190 保温 3h,自然炉冷后取出。

交联完后将样品放入翻盖箱式电阻炉进行预烧烧:通入高纯氩气保护,从室温以 4 /min 升温到 900,在 900 保温 1h。

最后对样品进行终烧:把经过预烧的样品放在

高温处理过的石墨纸上,放入高温快速升温管式炉内,通入高纯氩气保护,流量为 200mL/min,设置升温程序:以 5 /min 的升温速度从室温升到 1200,在 1200 下保温 2h。自然炉冷后取出,即可制得连续 SiC 自由薄膜。

1.2 空气气氛中高温退火处理

首先取部分样品送入箱式电阻炉中,进行 1300 空气退火处理,设置升温程序:在 20min 内空气中从室温升到 200,而后 30min 内升温到 800,再在 20min 内升温到 1300,保温 1h。自然冷却后取出。同样的方法取部分样品分别进行 1400 和 1500 的空气退火处理。

1.3 测试与表征

通过意大利 GALDABINI 公司生产的 SUN/2500 型万能试验机及自制拉伸夹具测定薄膜的弹性模量,采用 HV-1000 型显微硬度计测定其硬度,通过 HP 16047A 惠普自动电桥测定其电阻率,采用 LEO1530 场发射扫描电镜 (SEM) 分析薄膜表面和横断面的形貌,通过 D/max-RC 型转靶 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 仪对样品的晶体结构和物相进行分析,通过 JXA-8100 电子探针 (EPMA) 分析薄膜表面的元素组成,采用日本日立 F-4500 型荧光分光光度 (spectrophotometer) 计在氙灯激发下分析薄膜的发光特性。

2 实验结果与分析

2.1 物理性能分析

由表 1 可以看出,未进行空气中退火处理的 SiC 自由薄膜弹性模量为 248 GPa,硬度为 10.95 GPa,具有较强的机械强度。随着空气退火处理温度的升高,薄膜弹性模量下降不明显,而硬度随之明显下降,但下降趋势趋于减缓。未经过退火处理的 SiC 自由薄膜电阻率较高,为 $4.9 \times 10^4 \cdot \text{cm}$,属于有较高电阻率的半导体材料。经过 1300 及 1400 空气退火处理后,电阻率下降不明显。而在 1500 退火处理后,电阻率明显下降,从 1400 退火处理的 $2.7 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 骤降至 $21.6 \cdot \text{cm}$,有较好的导电性,但仍属于半导体材料。

2.2 薄膜 SEM 分析

图 1 可知,未处理薄膜表面以及横断面光滑、均匀致密、无明显孔洞,1300,1400 及 1500 空气退火处理的 SiC 薄膜横断面同样光滑、均匀致密、无明显缺陷,证明薄膜致密性受高温影响较小,从薄膜的边沿可观察到,空气退火处理过的连续 SiC 自由薄膜表面还出现一层连续致密的 SiO₂ 氧化层,氧化层的厚度大致

表 1 不同温度空气退火处理前后 SiC 自由薄膜的物理性能
Table 1 Physical properties of freestanding SiC films before and after being annealed at different temperatures

Sample	Physical properties		
	Modulus / GPa	Hardness / GPa	Resistivity / ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Without treatment	248	10.95	4.9×10^4
1300	217	3.84	3.6×10^4
1400	205	3.74	2.7×10^4
1500	193	2.19	21.6

为 1.3 ~ 2.3 μm 之间,而随退火温度升高,氧化层的厚度增加,但厚度增加量并不大。

2.3 薄膜成分分析

采用 EPMA 对不同温度空气退火处理前后的连续 SiC 自由薄膜表面分析得到的元素组成如表 2 所示,从表中可看出,薄膜含有 Si, C, O 三种元素,随着退火处理温度的升高, SiC 自由薄膜的表面氧含量升高,碳含量和硅含量降低,并且 C/Si 比也相应下降。

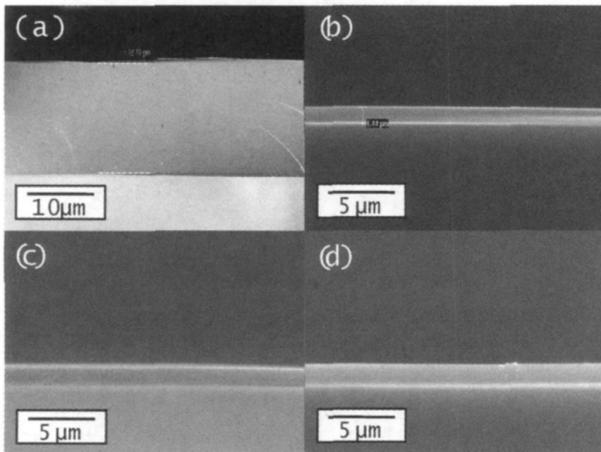


图 1 不同温度空气退火处理后的 SiC 自由薄膜 SEM 图
(a) 未退火处理; (b) $T = 1300$; (c) $T = 1400$; (d) $T = 1500$
Fig. 1 SEM images of freestanding SiC films before and after being annealed at different temperatures (a) without treatment; (b) $T = 1300$; (c) $T = 1400$; (d) $T = 1500$

表 2 不同温度空气退火处理前后连续 SiC 自由薄膜表面元素分析

Sample	Atom fraction/ %			C/ Si (atomic)
	Si	C	O	
Without treatment	35.7	49.0	15.2	1.372
1300	36.72	21.19	42.09	0.575
1400	36.43	3.60	59.98	0.099
1500	33.34	2.14	64.52	0.064

2.4 XRD 微观结构分析

图 2 是未处理过、1300, 1400 及 1500 空气退火处理的 SiC 薄膜 XRD 图,从图中可看出,未处理过及 1300 退火处理的薄膜谱线具有较宽的衍射峰(非晶包),可见薄膜主要为无定型非晶态。而 1400 及 1500 退火处理的样品,可观察到归属于 $\beta\text{-SiC}$ 的 3 个衍射峰,其位置分别为 (111) ($2\theta = 35.528^\circ$); (220) ($2\theta = 59.862^\circ$) 和 (311) ($2\theta = 71.758^\circ$); 同时,衍射图上也出现了 SiO_2 (21.942°) 的衍射峰,并且随着退火温度的升高,4 个衍射峰明显变得尖锐,峰的强度越来越高,说明 $\beta\text{-SiC}$ 和 SiO_2 结晶度越来越大。用 Scherrer 公式计算所得的 $\beta\text{-SiC}$ 的表观平均晶粒尺寸分别为 3.5, 4.0, 9.3nm 和 15.8nm。图 2 中虽然没有游离碳的衍射峰,但这并不意味着薄膜中就没有游离碳,因为 1200 以上,游离碳是无定型态的^[13]。

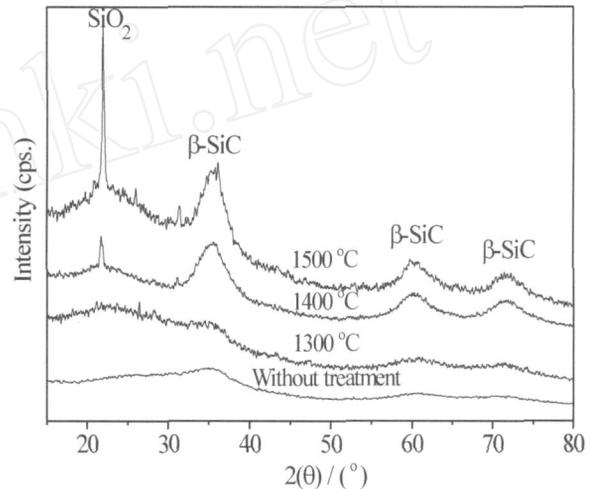


图 2 不同温度空气退火处理前后 SiC 自由薄膜的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of freestanding SiC films before and after being annealed at different temperatures

2.5 光致发光特性分析

图 3 所示的 PL 谱中可以看到,在 243nm 激发下,连续 SiC 自由膜在 320 ~ 440nm 之间有较宽的发射峰,最高位置在 385nm,退火处理后的 SiC 薄膜发光峰的位置同样位于 385nm,随着温度的升高,发光峰的强度降低。表明退火处理温度和 SiO_2 氧化层的生成对 SiC 薄膜发光效率有影响。

此外,本实验中同时采用 233nm 及 253nm 不同激发波长对薄膜进行激发,测定结果表明薄膜的发光最高位置均在 385nm 处,不发生蓝移或红移,说明薄膜的发光原理无法用量子尺寸效应和量子限制效应来解释。

2.6 讨论与分析

以上实验分析结果表明,不同温度空气退火处理

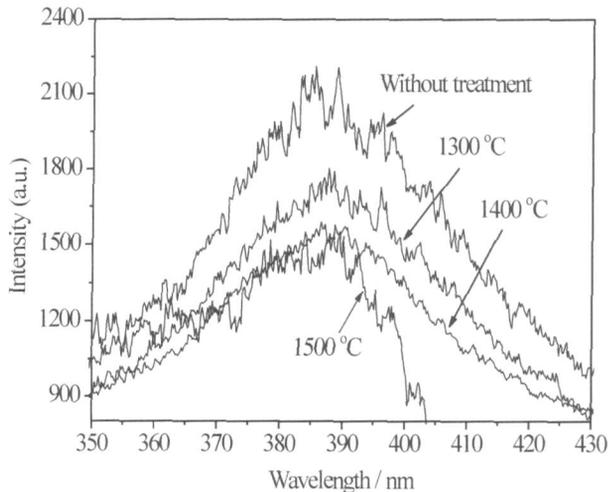


图3 不同温度空气退火处理前后 SiC 自由薄膜的室温 PL 谱
Fig. 3 Room temperature photoluminescence (PL) of freestanding SiC films before and after being annealed at different temperatures

对 SiC 自由薄膜的结构、物理性能和发光特性有着重要的影响。

连续 SiC 自由薄膜以非晶态相 SiO_xC_y 和游离碳为基体,细小的等轴 β -SiC 微晶弥散分布在基体中。该非晶态结构是以随机密排模型为特征,即比较接近完整晶体^[12,13]。

在高温空气气氛环境下, SiC 薄膜容易与空气中的氧发生 1 - 3 的化学发应,放出 CO 和 CO_2 气体,并在薄膜表面形成一层致密晶态 SiO_2 惰性氧化层^[7,10]。其氧化过程为三阶段:首先氧通过 SiO_2 膜扩散到 SiO_2/SiC 界面上;其次氧在界面上与 SiC 反应;最后反应产物 CO 和 SiO 通过 SiO_2 膜扩散出去。随退火温度升高,氧化层的厚度增加,但厚度增加并不明显,这是由于 SiO_2 氧化层的保护作用,氧在氧化层中的扩散系数较小,从而减缓 SiC 的进一步被氧化^[11]。 SiO_2 氧化层越致密,则 SiC 薄膜抗氧化能力越好。



与此同时,由于 SiC 薄膜经退火处理后,体系具有较高的能量,非晶型的 SiO_xC_y 会发生分解向稳定的 β -SiC 晶型的热力学转变^[12],晶体不断长大,从而导致薄膜电阻率下降,并伴有 CO 和 SiO 气体的逸出。一方面,气体逸出会导致表面局部产生显微孔洞缺陷,造成残余应力,而少量氧分子从这些孔洞扩散进去,进一步氧化,氧化层厚度增大,残余应力加大,但由于氧化层的保护作用,氧分子的扩散能力受到限制,减缓了残余应力的增大^[7,13];另一方面,形成的 SiO_2 氧化层硬度

小于 SiC,导致成分为 SiO_2/SiC 复合相的表面硬度下降^[10]。此外,过剩的游离碳和 SiC 晶粒间由于热膨胀系数不同而产生的残余应力,以及 β -SiC 高温下晶粒粗化都会造成 SiC 自由薄膜随温度升高而表面硬度下降。

由 PL 分析结果可知,随着退火温度的改变,晶粒大小的变化并未引起此峰的位移,所以无法用量子尺寸效应和量子限制效应来解释,而应采用量子限制-发光中心(QC-LCS)进行解释^[11,14,15]:非晶相基体 SiO_xC_y 的存在使得样品中存在大量的 $\text{Si}-\text{O}_x$ 键,而在 $\text{Si}-\text{O}_x$ 键层中又存在着某种缺陷和杂质,它们构成了发光能量接近 385nm (3.22eV)的发光中心。当受到外界光激发时,在晶粒中形成束缚态激子,当电子获得足够大的能量成为自由电子并到达界面 $\text{Si}-\text{O}_x$ 氧化层中时弛豫到缺陷态,然后跃迁到基态,从而导致波长为 385nm 的发光^[11]。经过退火处理后, $\text{Si}-\text{O}_x$ 键层随着 SiO_xC_y 中间相的分解而被破坏,其中的缺陷和杂质减少,从而发光中心也相应减少,导致发光强度降低。退火温度越高,缺陷和杂质越少,发光强度越低。

3 结论

(1) 随着空气退火处理温度的升高,薄膜中 SiO_xC_y 无定型结构减少,游离碳增多, β -SiC 晶体长大,电阻率下降,表面形成一层连续 SiO_2 氧化层,气体逸出和热膨胀系数不同产生的残余应力, SiO_2 的硬度降低以及晶粒粗化,导致薄膜表面硬度下降。薄膜表面由于致密连续的 SiO_2 氧化层生成,对氧的扩散起到有效的阻挡作用,使材料具有很好的抗氧化性能。

(2) SiC 薄膜在波长为 243nm 光激发下发光强度最大,最高位置在 385nm,随着空气退火处理温度的提高, $\text{Si}-\text{O}_x$ 键层中作为发光中心的缺陷不断减少,发光强度随着减弱。

参考文献

- [1] MCNUTT T, HEFNER A, MANTOOTH A, et al. Compact models for silicon carbide power devices [J]. Solid-State Electronics, 2004, 48(10-11): 1757-1762.
- [2] PANDRAUD G, FRENCH P J, SARRO P M. Fabrication and characteristics of a PECVD SiC evanescent wave optical sensor [J]. Journal Sensors and Actuator A: Physical, 2008, 142(1): 61-66.
- [3] RAJAB S M, OLIVEIRA I C, MASSI M, et al. Effect of the thermal annealing on the electrical and physical properties of SiC thin films produced by RF magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2006, 515(1): 170-175.

(下转第 249 页)

参考文献

- [1] ROTHON R N, HORNSBY P R. Flame retardant effects of magnesium hydroxide[J]. Polym Degrad Stab, 1996, 54: 383 - 385.
- [2] OU Y C, YU Z Z. Effects of interfacial adhesion on microdamage and rheological behaviour of glass bead filled nylon 6[J]. Polym Int, 1995, 37: 113 - 117.
- [3] ZHANG Y, YANG J H, PENG Z L, et al. Effect of silicone oil on the mechanical properties of highly filled HDPE composites[J]. Polym Polym Comp, 2000, 8: 471 - 476.
- [4] CHANG S Q, XIE T X, YANG G S. Effects of Polystyrene-encapsulated magnesium hydroxide on rheological and flame-retarding properties of HIPS composites [J]. Polym Degrad Stab, 2006, 91: 3266 - 3273.
- [5] ZHANG S W, ZHOU S X, WENG Y M, et al. Synthesis of SiO₂/polystyrene nanocomposite particles via miniemulsion polymerization[J]. Langmuir, 2005, 21: 2124 - 2128.
- [6] YU D G, AN J H. Titanium dioxide core/polymer shell hybrid composite particles prepared by two-step dispersion polymerization[J]. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2004, 237: 87 - 93.
- [7] ZENG Z, YU J, GUO Z X. Preparation of functionalized core-shell alumina/polystyrene composite nanoparticles encapsulation of alumina via emulsion polymerization [J]. Macromol Chem Phys, 2005, 206: 1558 - 1567.
- [8] SEUL S D, LEE S R, KIM Y H. Poly(methyl methacrylate) encapsulation of calcium carbonate particles[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42: 4063 - 4073.
- [9] LI H Y, CHEN H Z, XU W J, et al. Polymerencapsulated hydrophilic carbon black nanoparticles free from aggregation [J]. Colloids Surf, A: Physicochem Eng Aspects, 2005, 254: 173 - 178.
- [10] HIRAI T, SAITO T, KOMASAWA I. Stabilization of CdS nanoparticles immobilized on thiol-modified polystyrene particles by encapsulation with polythiourethane[J]. J Phys Chem, B: 2001, 105: 9711 - 9714.
- [11] LIU P. Facile preparation of monodispersed core/shell zinc oxide @polystyrene (ZnO @PS) nanoparticles via soapless seeded microemulsion polymerization[J]. Colloids Surf, A: Physicochem Eng Aspects, 2006, 291: 155 - 161.
- [12] YU D G, AN J H. Preparation and characterization of titanium dioxide core and polymer shell hybrid composite particles prepared by two-step dispersion polymerization[J]. Polym, 2004, 45: 4761 - 4768.
- [13] 刘雪奇, 曾红梅, 赖琼钰. 含羧基磁性高分子微球的合成与表征[J]. 无机化学学报, 2005, 21(4): 490 - 493.
- [14] LV X T, HARFBALA, WANG Z C, et al. In situ synthesis of nanolamellas of hydrophobic magnesium hydroxide[J]. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2007, 296: 97 - 103.

基金项目: 973 计划项目(2004CB217808); 国家自然科学基金(90306014 和 50673072); 山西省自然科学基金(20051016)

收稿日期: 2008-10-15; 修订日期: 2009-02-20

作者简介: 晏泓(1973—), 女, 讲师, 博士, 从事专业: 阻燃材料, 纳米复合材料, 联系地址: 太原理工大学材料科学与工程学院(030024), E-mail: tyanhong@163.com

(上接第 244 页)

- [4] SHA Z D, WU X M, ZHUGE L J. Structure and photoluminescence properties of SiC films synthesized by the RT-magnetron sputtering technique [J]. Vacuum, 2005, 79: 250 - 254.
- [5] DHANARAJ G, DUDLEY M, CHEN Y, et al. Epitaxial growth and characterization of silicon carbide films [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 287(2): 344 - 348.
- [6] 周继承, 郑旭强, 刘福. SiC 薄膜材料与器件最新研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(3): 112 - 118.
- [7] 黄敏, 李克智, 李贺军, 等. 碳/碳复合材料 SiC/Al-Si 涂层微观结构及抗氧化性能研究[J]. 材料工程, 2007, (4): 43 - 46.
- [8] 姚荣迁, 冯祖德, 余煜星, 等. 聚碳硅烷先驱体法制备连续 SiC 自由膜研究[J]. 功能材料, 2008, 39(9): 1446 - 1449.
- [9] 沙振东, 吴雪梅, 诸葛兰剑. 退火温度对 SiC 薄膜结构和光学特性的影响[J]. 微细加工技术, 2006, (1): 23 - 26.
- [10] Luthra K L. Some new perspectives on oxidation of silicon carbide and silicon nitride high-temperature oxidation of silicon carbide and silicon nitride [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(5): 1095 - 1103.
- [11] 张志敏, 谢二庆, 林洪峰, 等. 多孔 -SiC 薄膜的蓝光发射[J]. 半导体学报, 2003, 24(9): 942 - 945.
- [12] YAO R Q, WANG Y Y, FENG Z D. The effect of high-temperature annealing on tensile strength and its mechanism of Hi-Nicalon SiC fibres under inert atmosphere [J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2008, 31(9): 777 - 787.
- [13] 姚荣迁, 唐学原, 王艳艳, 等. Hi-Nicalon SiC 纤维高温热处理后的断裂机理研究[J]. 金属热处理, 2007, 32(8): 55 - 58.
- [14] MORALES RODRIGUEZ M, DIAZ CANO A, TORCH YNSKA T V, et al. Size dependent photoluminescence of SiC nanocrystals [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(19-25): 2272 - 2275.
- [15] 陈青云, 徐明, 段满益, 等. Si/SiO₂ 和 SiN_x/SiO₂ 多层膜的室温光致发光[J]. 半导体光电, 2007, 28(5): 680 - 684.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50532010)

收稿日期: 2008-10-15; 修订日期: 2009-02-20

作者简介: 姚荣迁(1982—), 男, 博士研究生, 主要从事 SiC 纤维环境性能评价与功能薄膜材料及器件制备研究, 联系地址: 福建省厦门大学特种先进材料实验室(361005), E-mail: yaorongqian@tom.com