

热固化剂浓度对 SiCN 陶瓷压阻效应的影响*

王岩松^{1)†} 王文全^{3)†} 袁 洲³⁾ 张立功²⁾ 徐世峰^{3)‡}

1) 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理重点实验室, 长春 130033)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) 吉林大学物理学院, 长春 130023)

4) 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190)

(2008 年 5 月 4 日收到, 2008 年 5 月 14 日收到修改稿)

采用聚合物前驱体热解法制备四种加入不同热固化剂浓度的 SiCN 陶瓷并研究了它们的压阻效应. 研究发现, 热固化剂浓度对材料的电导率和压阻效应都有很大影响, 只有加入适量浓度的热固化剂才会使 SiCN 陶瓷具有高的电导率和明显的压阻效应. 借助拉曼光谱获得了材料中碳团簇的信息, 进而用渗流-遂穿导电模型解释了材料的压阻行为, SiCN 陶瓷的压阻特性由材料中自由碳团簇的含量和分布决定, 而碳团簇的形成则由热固化剂浓度决定.

关键词: SiCN, 压阻效应, 热固化剂

PACC: 7210, 7280N, 7280T, 8120L

1. 引 言

压阻效应是材料的电阻率在应力作用下发生改变的现象. 根据压阻效应制成的各种压敏传感器如压力计、振动计和加速度计等^[1,2]被广泛应用于航空、航海、化工、动力和医疗等各行各业. 从应用角度讲, 制作高灵敏度压敏传感器需要具有高压阻因子的材料. 目前, 具有较高压阻因子的材料有半导体材料, 如硅、锗的压阻因子约为 10^3 ^[3,4]; 金刚石膜及聚合物基导电复合材料的压阻因子可达几百至几千^[5,6]. 然而, 上述材料均无法在高温环境中使用, 而耐高温材料却往往具有较低的压阻因子, 如 SiC 的压阻因子仅为 $20-30$ ^[7]. 高温压敏传感器的研发与应用因此受到很大限制.

近几年来, 由聚合物前驱体经高温热解制备的非晶态 SiCN 陶瓷引起了人们的广泛关注. 因为这类材料具有优异的高温和机械性能, 如高温热稳定性、高温抗蠕变、抗氧化、抗腐蚀性等^[8]. 此外, 该工艺由于其液态前驱体良好的流动性及可塑性, 非常适合制作复杂的微机电系统 (MEMS) 和微型传感器^[9]. 最近 Zhang 等人^[10]发现 SiCN 陶瓷还具有显著的压阻效应, 压阻因子高达 $1000-4000$, 远远高于现有的其

他高温压敏材料. 这预示着利用 SiCN 陶瓷优异的综合性能, 可将其制作成一类新型高灵敏度、抗高温、抗氧化及抗腐蚀的压敏传感器. 目前, 对 SiCN 陶瓷压阻效应的研究尚处于起步阶段, 有关其压阻效应机理、高温下的压阻效应、影响压阻效应的因素等一系列基本而重要的问题还有待于通过实验及理论方法进一步地去理解. 实验发现, 制备过程中加入不同浓度的热固化剂会在很大程度上影响材料的压阻效应, 因此本文重点围绕这一问题, 就热固化剂浓度如何影响材料的压阻效应进行了较为深入的探讨.

2. 实 验

以液态的聚尿甲基乙烯基硅氮烷 (Poly-Urea-Methyl-Vinyl) 作为前驱体, 向其中分别加入质量分数为 0.4%, 6% 和 10% 的过氧化二异丙苯 (Dicumyl Peroxide) 作为热固化剂, 室温下磁力搅拌使二者充分混合, 然后在不同条件下固化, 固化条件列于表 1. 将固化物球磨成粉末、压片, 随后在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 高纯 N_2 中退火 4 h, 得到最终陶瓷产物. 按热固化剂浓度将四种样品依次标记为 CDP-0, CDP-4, CDP-6 和 CDP-10. 采用拉曼光谱对材料的微结构进行了表征, 激发光源为 514.5 nm Ar^+ 激光器, 分辨率为

* 国家基础科学人才培养基金 (批准号 J0730311) 资助的课题.

† 通讯联系人. wangwq@jlu.edu.cn

1 cm^{-1} .

压阻测试在自行组装的压阻测试系统中进行. 将样品切成尺寸为 $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的矩形块, 用 600 目金相砂纸将样品表面打磨至光滑平整, 然后在样品相对两面涂刷导电银浆制成测试电极. 将样品置于万能试验机的压头与底座之间, 通过压头上下移动进行单轴应力的加载、卸载, 方向垂直于电阻测试方向, 压头移动速率 0.02 mm/min , 测试应力 $0\text{--}8 \text{ MPa}$, 电阻-应力数据自动录入微机采集系统.

3. 结果与讨论

表 1 还列出了四种样品的组分及室温电导率. 可以看出, 加入不同浓度热固化剂使材料电导率发生了较大改变. 然而值得注意的是, 电导率并不随热

固化剂浓度单调变化, 热固化剂浓度从 0 增大至 6% 的过程中, 电导率从 $6.7 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 变化到 $2.2 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 增大了近 5 个数量级, 继续增加热固化剂浓度至 10%, 材料的电导率又下降到 $9.1 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. 可见, 加入中间浓度热固化剂的 CDP-4 和 CDP-6 具有高电导率, 而未加热固化剂的 CDP-0 和加入高浓度热固化剂的 CDP-10 的电导率都很低.

对于获得的压阻数据, 为了避免低应力范围内不确定因素的影响, 如出现样品与压头接触不稳固等状况, 仅取 $2\text{--}8 \text{ MPa}$ 应力范围的数据进行分析. 图 1 以 CDP-6 为例给出了三次循环加载-卸载的电阻-应力曲线. 可以看到, 三次循环的电阻-应力曲线重复性很好, 说明在测试应力范围内, 材料的形变属弹性形变. 其余三个样品的测试重复性也与之相类似.

表 1 SiCN 陶瓷的固化条件、组分及室温电导率

样品名称	前驱体:热固化剂	固化条件/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}$	组分	室温电导率/ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
CDP-0	100:0	250 × 2	$\text{SiC}_{0.97}\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.10}$	6.3×10^{-7}
CDP-4	100:4	150 × 0.5	$\text{SiC}_{0.99}\text{N}_{0.85}\text{O}_{0.11}$	1.9×10^{-2}
CDP-6	100:6	150 × 0.5	$\text{SiC}_{1.00}\text{N}_{0.85}\text{O}_{0.11}$	2.2×10^{-2}
CDP-10	100:10	150 × 0.5	$\text{SiC}_{1.02}\text{N}_{0.83}\text{O}_{0.12}$	9.1×10^{-6}

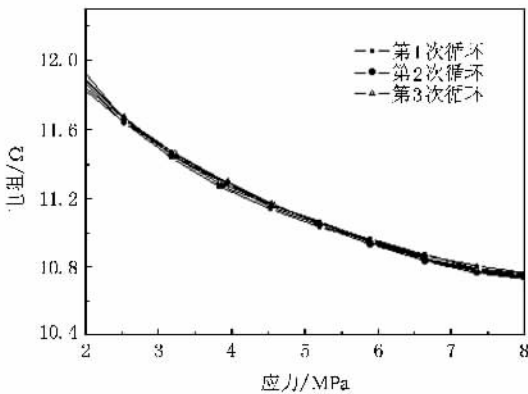


图 1 CDP-6 三次循环加载电阻-压应力曲线

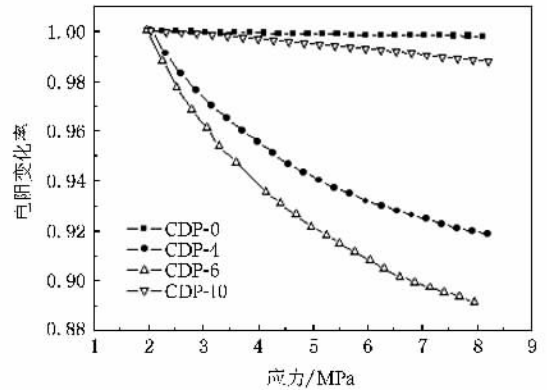


图 2 SiCN 陶瓷的相对电阻率-应力曲线

图 2 描述的是四个样品的相对电阻率随单轴应力的变化. 此处相对电阻率定义为一定应力下的电阻率与 2 MPa 压应力下电阻率的比值为

$$\rho_{\text{rela}} = \frac{\rho(\varepsilon)}{\rho_{2\text{MPa}}} \quad (1)$$

如图 2 所示, 四种样品的电阻率均随压应力的增加而减小, 但它们变化的趋势却有所不同: CDP-4 和 CDP-6 的电阻率随压应力增大迅速地减小, 尤其是 CDP-6, 当压应力达到 8 MPa 时, CDP-6 的电阻率已经

减小了约 10%; 与此相反, CDP-0 和 CDP-10 两个样品的电阻率随应力增加减小缓慢, CDP-0 的电阻率的变化不超过 0.2%.

材料的压阻因子 K 定义为单位应变下电阻率的相对变化为

$$K = \frac{d\rho/\rho}{d\varepsilon} = E \frac{d\rho/\rho}{d\sigma} \quad (2)$$

式中 ρ 为材料电阻率, ε 表示应变, σ 表示应力, E 为材料的杨氏模量, 对 SiCN 陶瓷而言, E 值约为

86 GPa^[11],由该式计算出材料的压阻因子.四种 SiCN 陶瓷的压阻因子-应力曲线如图 3 所示.样品 CDP-4 和 CDP-6 具有非常高的压阻系数,最高分别达到 3800 和 2600,已远远高于现有的半导体或高温陶瓷材料的压阻因子.同时,它们的压阻因子对应力有很强的依赖关系,在 2—8MPa 应力范围内,CDP-6 的压阻因子由 3800 降至 260;CDP-4 的压阻因子由 2600 降至 230.这种压阻因子随应力发生改变的现象不同于半导体硅、锗的压阻行为,后者的压阻因子通常为常数,不随外应力的改变而改变^[3].相反,CDP-0 和 CDP-10 的压阻因子则很低,而且与应力呈现弱的依赖关系.CDP-0 的压阻因子约为几十,这一数值和 SiC 的压阻系数相当,而仅为 CDP-10 的压阻因子的 1/10 左右.

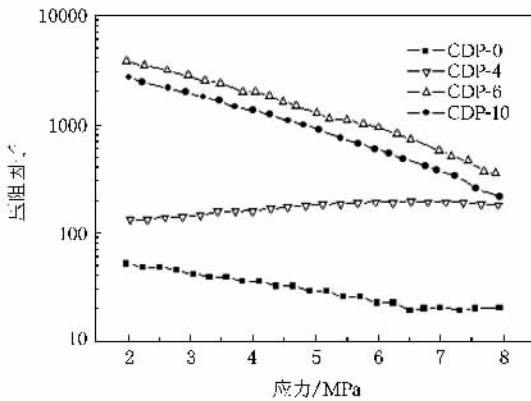


图 3 SiCN 陶瓷压阻因子-应力曲线

SiCN 陶瓷之所以拥有显著的压阻效应,主要源于其复杂而独特的微观结构.已有的研究表明,先驱体热解法制备的非晶态 SiCN 陶瓷由非晶态的 Si-C-N 陶瓷基体和分布于其中的自由碳相构成,前者具有相当大的电阻率,而后者通常会形成尺寸为 1—5 nm 的碳团簇^[12],其电阻率非常小.这种结构符合渗流-遂穿复合材料体系的基本特征——导电粒子填充绝缘体构成复合材料,因此其电学行为可以用渗流-遂穿模型^[13]描述:当导电相浓度达到一定程度(渗流阈值),会在基体中相互搭接形成导电网络.材料一方面可以通过这种导电通道接触导电,另一方面,当导电相未能搭接但距离很近时,可以通过电子穿越界面势垒跳跃到相邻导电相形成隧道电流^[14]来导电.当材料受到压应力作用后,会在一定程度上改变导电相在绝缘基体中的分布,导电相间的距离变小,也会形成部分新的导电通路,使渗流-遂穿导电网络趋于完善,材料电导率增大,表现为压

阻效应.由此可见, SiCN 陶瓷的压阻效应主要取决于碳团簇的含量和其在 SiCN 基体中的分布.

拉曼光谱是表征碳材料结构的一种有效手段, SiCN 陶瓷的拉曼光谱如图 4 所示.四个样品均有碳材料拉曼光谱典型的 D 峰和 G 峰,这来自于 SiCN 材料中的碳团簇.拉曼峰强度直接反映出碳的含量, CDP-4 和 CDP-6 的峰强远高于 CDP-0 和 CDP-10 的峰强,说明 CDP-4 和 CDP-6 中的碳团簇比 CDP-0 及 CDP-10 中的碳团簇多;尽管表 1 中列出的 SiCN 陶瓷组分中碳含量随热固化剂浓度增加略有增多,但在这里看到的碳团簇含量随热固化剂浓度的变化并不符合这一趋势.两个拉曼峰强度之比可以用来推算碳团簇的尺寸 L_a ^[15]:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{\alpha(\lambda)}{L_a} \quad (3)$$

$\alpha(\lambda)$ 是与激发光能量有关的常数,在这里约为 4.4 nm^[16].通过这种方法计算出 CDP-0, CDP-4, CDP-6 和 CDP-10 中的碳团簇直径分别为 1.4, 1.9, 2.0 和 1.7 nm.这一结果说明: SiCN 中碳团簇的直径也不随热固化剂浓度单调变化,而是开始随热固化剂浓度增加而增大,之后再增加热固化剂浓度,碳团簇的直径会变小.这种变化趋势与材料室温电导率的变化趋势一致.由此可见, CDP-4 和 CDP-6 具有高电导率和明显的压阻效应,是由于材料中碳团簇的含量高、尺寸大,接近或已达到渗流阈值,形成了渗流-遂穿导电网络;相对而言, CDP-0 和 CDP-10 中的碳团簇含量低、尺寸小,难以形成导电网络,因而电导率低且压阻效应不明显.

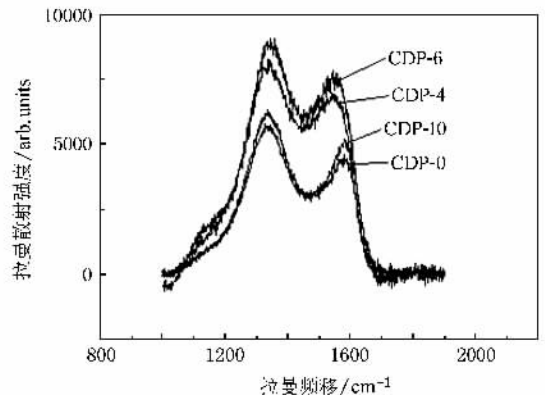


图 4 SiCN 陶瓷的拉曼光谱, 514.5 nm Ar⁺ 离子激光器, 分辨率 为 1 cm⁻¹

在渗流-遂穿体系中,材料的压阻因子与导电相浓度满足如下关系^[13]:

$$K = K_0 - B \ln(x - x_0), \quad (4)$$

式中 K_0 , B 是常数, x_0 是导电相的初始浓度, 当施加外应力时, 材料的总体积会发生改变, 导电相的浓度也随之改变, 材料体积变化可以按

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1 - 2\nu}{E} \sigma \quad (5)$$

来计算, 其中 ΔV 是体积该变量, V_0 是材料初始状态体积, ν 为泊松比, σ 表示应力. 这样由应力引起的导电相浓度的改变可以表示为

$$x - x_0 = x_0 \frac{(1 - 2\nu)}{E} \sigma. \quad (6)$$

结合(4)和(6)式可得到

$$K = K_0 - B \ln\left(\frac{(1 - 2\nu)x_0}{E}\right) - B \ln(\sigma). \quad (7)$$

该式表明, 渗流-遂穿复合材料的压阻系数应与应力成对数关系. CDP-4 和 CDP-6 在线性-对数坐标下的压阻因子-应力曲线如图 5 所示. 可以看到, 两个样品的压阻因子与应力对数均成很好的线性关系, 这进一步说明了它们的电学行为符合渗流-遂穿导电模型; 而 CDP-0 和 CDP-10 的压阻因子-应力对数并不符合线性关系(此处未给出), 则说明它们的电学行为不能用渗流-遂穿模型描述. 实际上, 在渗流-遂穿体系中, 当导电相浓度很低时, 材料的电学行为由

基体相决定. 在这里, CDP-0 和 CDP-10 的电导率应由 SiCN 基体决定.

热固化剂浓度如何影响材料的微观结构进而影响材料的压阻特性, 则从前驱体的固化过程说起. 在不加入热固化剂的情况下, 前驱体的固化通过乙烯基和 C—H 键的反应进行, 这一过程需要比较高的温度(见表 1). 加入固化剂后, 固化过程则通过自由基诱导的聚合反应进行, 固化剂受到热能作用裂解为自由基, 然后这些自由基攻击乙烯基的双键, 启动链式反应, 这一过程可在较低温度下进行(见表 1). 链的长度由固化剂的浓度决定. 对于没加入热固化剂的前驱体, 所有乙烯基同时和 C—H 键发生反应^[17], 会形成很短的碳链, 短的碳链难以相互聚集形成碳团簇; 当加入的热固化剂过多时, 会同时产生大量的自由基, 也会导致短碳链的形成, 因此 CDP-10 也不易形成较多和较大的碳团簇. 当加入的热固化剂适量, 通过链式反应能够形成较长的碳链, 它们可以成为进一步长成碳团簇的核. 因此, CDP-4 和 CDP-6 拥有比 CDP-0 和 CDP-10 大而且多的碳团簇.

4. 结 论

本文采用聚合物前驱体热解法, 在前驱体中加入不同浓度热固化剂制备了 CDP-0, CDP-4, CDP-6 和 CDP-10 四种非晶态 SiCN 陶瓷样品, 研究了它们的压阻效应. 研究发现, 热固化剂浓度对材料的电导率和压阻效应都产生很大的影响. 随热固化剂浓度增大, 材料的电导率先增大而后又减小. CDP-4 和 CDP-6 表现出显著的压阻效应, 其压阻因子远高于现有的其它半导体和陶瓷材料, 而 CDP-0 和 CDP-10 则不具有好的压阻特性. 这是由于热固化剂浓度会影响材料中自由碳团簇的形成, 从而影响材料的压阻行为. CDP-4 和 CDP-6 中形成了比较完善的导电网络, 其压阻行为遵循渗流-遂穿导电模型; CDP-0 和 CDP-10 中难以形成这样的导电网络, 其电学行为主要由非晶态的 SiCN 基体决定.

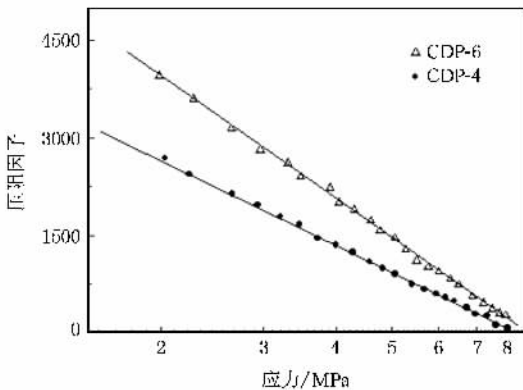


图 5 CDP-4 和 CDP-6 在线性-对数坐标下的压阻因子-应力曲线 (实线为根据(7)式推出的拟合线)

- [1] Fu G, Chen Z X, Shi B 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 850 (in Chinese) 傅刚、陈志雄、石滨 1996 物理学报 **45** 850
- [2] Qi P, Wang J F, Chen H C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1752 (in Chinese) 齐鹏、王矜奉、陈洪存 2003 物理学报 **52** 1752
- [3] Guo S W, Tan S S, Wang W Y 1988 *Acta Phys. Sin.* **37** 1794 (in

- Chinese) 郭述文、谭滋生、王渭源 1988 物理学报 **37** 1794
- [4] Aslam D M 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2923
- [5] Sahli S, Aslam D M 1998 *Sensors and Actuators A: Physical* **71** 193
- [6] Zhang X 2001 *Polymer International*. **50** 229
- [7] Toriyama T, Sugiyama S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2797

- [8] Trassl S , Puchinger M , Rossler E 2003 *J. Euro. Ceram. Soc.* **23** 781
- [9] Liew L , Liu Y , Luo R 2002 *Sensors and Actuators A : Physical* **95** 120
- [10] Zhang L , Wang Y , Wei Y 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 1346
- [11] Shah S R , Raj R 2002 *Acta Mater.* **50** 4093
- [12] Liew L , Zhang W , An L 2001 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **80** 25
- [13] Sonia V-M , Claudio G , Thomas M , 2005 *Phys. Rev. B* **71** 064201
- [14] Liao L L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2540 (in Chinese) 罗来龙 2005 *物理学报* **54** 2540
- [15] Tuinstra F , Koenig L 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 1126
- [16] Ferrari A C , Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [17] Li Y , Kroke E , Riedel R 2001 *Appl. Organ. Chem.* **15** 820

Effect of thermal initiator concentration on piezoresistivity of polymer-derived amorphous silicon carbonitrides^{*}

Wang Yan-Song^{1,2)} Wang Wen-Quan^{3)†} Yuan Zhou³⁾ Zhang Li-Gong²⁾ Xu Shi-Feng^{3,4)}

1) *Key Laboratory of Excited State Processes , Changchun Institute of Optics ,
Fine Mechanics and Physics , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130033 , China)*

2) *Graduate University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)*

3) *Department of Physics , Jilin University , Changchun 130023 , China)*

4) *State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100190 , China)*

(Received 4 May 2008 ; revised manuscript received 14 May 2008)

Abstract

Piezoresistivity of polymer-derived silicon carbonitrides made from a polysilazane modified with different amounts of thermal initiator is measured at room temperature. It is found that the thermal initiator has a significant effect on the electric conductivity, which first increases and then decreases with increasing thermal initiator concentration. The highly conductive sample exhibits much higher piezoresistive coefficient as compared with the low conductive samples. The microstructures of the materials are characterized using Raman spectroscopy. Based on these results, the piezoresistive behavior is described using the tunneling-percolation mechanisms, the piezoresistive effect of SiCN ceramics is controlled by the concentration and distribution of free carbon clusters, and the effect of thermal initiator on the formation of free carbon clusters in the materials is discussed.

Keywords : SiCN , piezoresistive effect , thermal initiator

PACC : 7210 , 7280N , 7280T , 8120L

^{*} Project supported by the National Science Fund for Fostering Talents in Basic Science (Grant No. J0730311).

[†] Corresponding author. E-mail : wangwq@jlu.edu.cn