

文章编号: 1000-324X(2007)01-0153-06

沉积温度对 CVD SiC 涂层显微结构的影响

张长瑞, 刘荣军, 曹英斌

(国防科技大学航天与材料工程学院国防科技重点实验室, 长沙 410073)

摘要: 以 MTS 为先驱体原料, 在 950~1300°C、负压条件下沉积了 CVD SiC 涂层. 利用 SEM 对涂层的表面形貌和断面特征进行了表征. 沉积温度和 SiC 涂层表面形貌的关系如下: 950°C 时, 沉积的 SiC 颗粒非常细小, 为独立的球形堆积; 1000~1100°C 时, CVD SiC 涂层表面光滑、致密; 1150~1300°C 沉积的 SiC 涂层呈现出球状或瘤状结构且表面粗糙. 结合热力学和晶体形核-长大理论, 研究了沉积温度对 SiC 涂层表面形貌的作用机制. 沉积温度和 SiC 涂层断面形貌的关系如下: 1200°C 以下沉积的 SiC 涂层断面致密、无孔洞; 而 1300°C 沉积的 SiC 涂层断面非常疏松. 利用岛状生长模型揭示了 SiC 涂层内部显微结构的形成机理.

关键词: 化学气相沉积; SiC; 温度; 涂层; 显微结构

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Effects of Deposition Temperature on the Microstructures of SiC Coatings by CVD

ZHANG Chang-Rui, LIU Rong-Jun, CAO Ying-Bin

(Key Laboratory of National Defense Technology, College of Aerospace & Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The coatings of SiC were prepared from the methyltrichlorosilane (MTS) by low pressure chemical vapor deposition from 950°C to 1300°C. SEM was used to characterize the surface and cross-sectional morphologies of the as deposited coatings. The effects of temperature on the microstructures of SiC coatings were investigated. At 950°C, the as-deposited SiC coating is loose and the grains of the coating are fine. In the temperature range of 1000~1100°C, CVD SiC coatings show a dense and smooth surface morphology. However, in the temperature range of 1150~1300°C, the surface morphology of SiC coatings changes to rounded hillocks and the as-deposited coatings are very rough. Factors influencing the surface morphologies and structures of SiC coatings were studied through thermodynamics and nucleation-growth theory. The relationship between deposition temperature and SiC coatings' cross-sectional morphologies can be listed as follows, the as deposited coatings are very dense and there are no holes when the deposition temperature is lower than 1200°C, however, the as deposited coatings become very loose at 1300°C. The inside structures of SiC coatings were interpreted by the island growth model.

Key words chemical vapor deposition; SiC; temperature; coatings; microstructure

1 引言

化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD) 工艺制备的 SiC 涂层具有高模量、高热导、高硬度、接近理论的密度、纯度可达 99.995% 等特性, 被广

泛用作耐磨涂层、C/C 和 C/SiC 陶瓷基复合材料的抗氧化保护涂层、核储备材料等. 特别引人注目的是, CVD SiC 涂层具有优异的光学加工性能 (表面粗糙度 $R_A < 0.3\text{nm}$), 因此, 利用其在红外到紫外波段的高反射率特性, 可对 CVD SiC 涂层进行超

收稿日期: 2006-02-20, 收到修改稿日期: 2006-05-25

作者简介: 张长瑞 (1955-), 男, 教授. E-mail: Crzhang@nudt.edu.cn

光滑表面加工后, 做光学反射镜镜面用^[1~3]. CVD SiC 用作光学反射镜涂层时要求其结构致密、无气孔、无杂质, 从而满足光学加工及使用的要求. 在 CVD 过程中, 温度是最重要的参数^[4~9], 它对 SiC 涂层的显微结构具有很大的影响, 而涂层的显微结构对其光学加工性能有着直接的影响. 因此, 研究温度对涂层显微结构的影响及其作用机制非常重要. SiC 涂层的显微结构包括表面形貌和断口特征 (或称为内部结构). 本工作研究不同沉积温度下 SiC 涂层的显微结构, 同时从理论上分析沉积温度对 SiC 涂层组织结构的影响机制, 从而为涂层的制备工艺控制提供指导.

2 实验部分

实验用的沉积炉为石墨发热体加热的热壁竖式真空反应炉, 反应室尺寸为 $\phi 250\text{mm} \times 600\text{mm}$. 用 MTS(CH_3SiCl_3) 为先驱体原料, H_2 用作载气, 通过鼓泡的方式将 MTS 带入反应室中, Ar 用作稀释及保护气体, CVD 设备系统示意图如图 1 所示. 沉积温度为 $950 \sim 1300^\circ\text{C}$, H_2 流量为 300mL/min , Ar 流量为 200mL/min , 沉积时炉压控制在 $3 \sim 5\text{kPa}$, 沉积基体为 SiCp/SiC 复合材料.

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5600LV 型) 表征 SiC 涂层的表面形貌和断口特征.

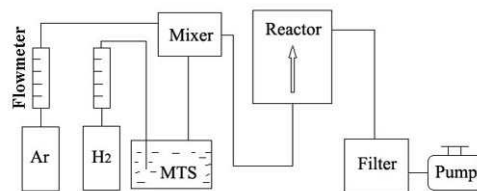


图 1 CVD 设备系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CVD system

3 结果和讨论

3.1 沉积温度对 CVD SiC 涂层表面形貌的影响

图 2 分别为 $950 \sim 1300^\circ\text{C}$ 沉积的 SiC 涂层表面形貌 SEM 照片. 首先可以看出, $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 时, CVD SiC 涂层表面相对很光滑, 几乎看不到单个的 SiC 晶粒, 涂层很致密. SiC 涂层颗粒呈六边形等轴结构的表面形貌, 这是因为在相对低的沉积温度下, 由于表面扩散的活化能很高, 沉积过程中的 SiC 小液滴很难熔合到一起, 粒子团聚体将维持球形形貌, 根据凝固理论, 从小液滴析出的晶体最稳定和典型的形貌为六边形等轴结构^[5].

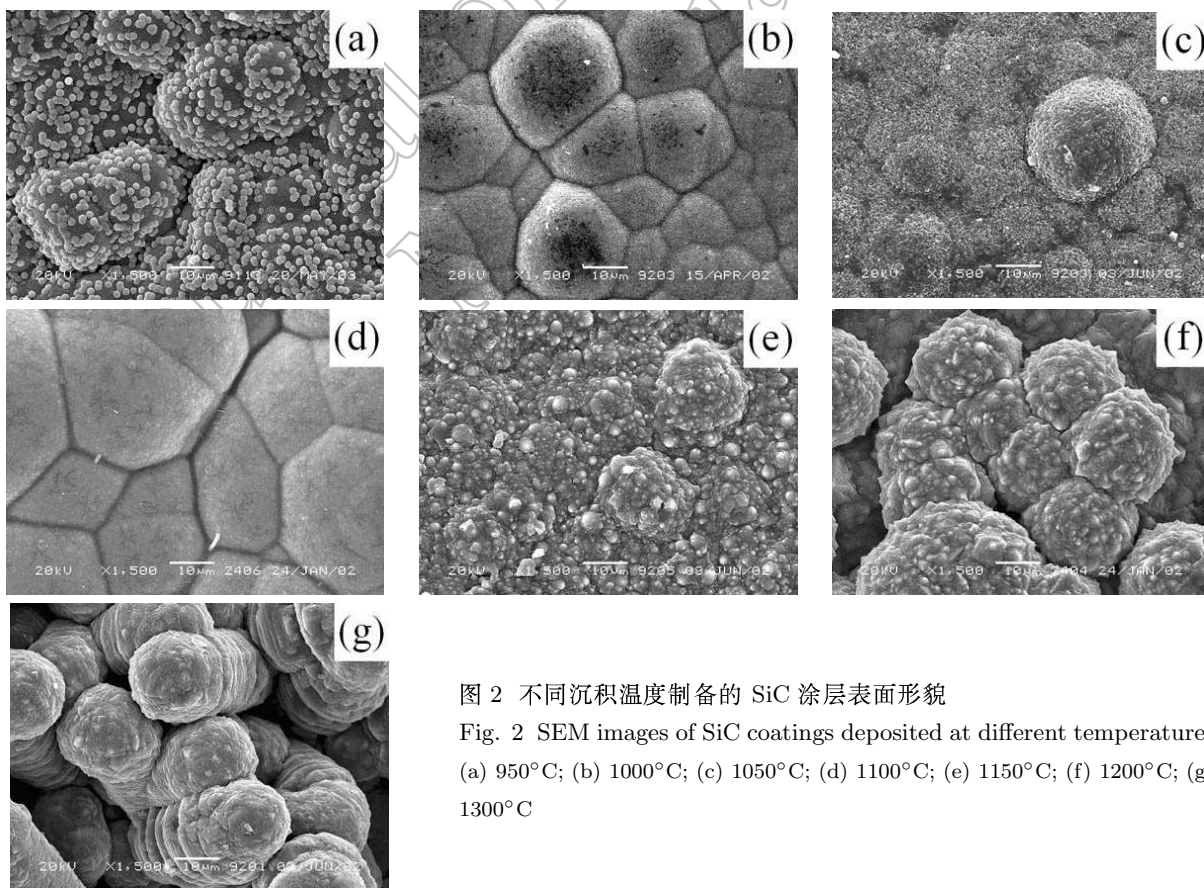


图 2 不同沉积温度制备的 SiC 涂层表面形貌

Fig. 2 SEM images of SiC coatings deposited at different temperatures
(a) 950°C ; (b) 1000°C ; (c) 1050°C ; (d) 1100°C ; (e) 1150°C ; (f) 1200°C ; (g) 1300°C

其次, 1150~1300°C 沉积的 SiC 涂层呈现出球状或瘤状结构且表面显得很粗糙. 1150°C 沉积的 SiC 涂层由许多细小的颗粒堆积而成; 1200°C 时, SiC 微晶粒成团地结合在一起, 形成了局部结合致密, 但整体上的致密性减弱; 温度到 1300°C, SiC 晶体按某一方向的生长非常明显, 以某些晶粒为基础向某一方向延伸, 形成条状的排列, 这种情况下涂层的致密性差, 有较多的孔隙.

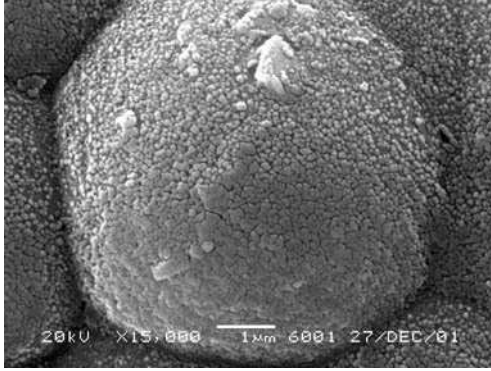


图 3 SiC 颗粒表面形貌

Fig. 3 Morphology of SiC grains

再者, 在低温 950°C 时, 沉积的 SiC 颗粒非常细小, 为独立的球形堆积. 这是因为在低温时 SiC 晶粒在沉积基体表面形核数量较多, 但是晶粒长大过程较慢, SiC 颗粒没有充分的时间熔合 - 团聚形成连续的涂层, 因此能见到很多球形的微晶颗粒. 图中均匀的规则球形颗粒表明晶体生长在空间方向上是均匀的, 但在该温度点下制备的 SiC 涂层表面致密度不高.

前期 XRD 研究结果表明^[10]: 沉积温度为 1000~1100°C 时, β -SiC(111) 面的织构系数最大, 为择优取向面; 而沉积温度为 1150~1300°C 时, β -SiC(111) 面的织构系数降低, 相反, β -SiC(220) 和 (311) 面的织构系数逐渐增大. 对于 CVD SiC 涂层来说, (111) 面为择优取向面的话, 则涂层表面光滑; 而 (220) 或 (311) 为择优取向面的话, 涂层表面比较粗糙. 所以, SiC 涂层的表面形貌和其晶体结构是密切相关的.

在 950~1300°C 沉积时, SiC 涂层的外观颜色也呈现出有规律的变化: 950~1100°C 沉积的 SiC 涂层外观为银白色, 具有一定的金属光泽; 当沉积温度达 1150°C 时, 制备的 SiC 涂层呈灰白色; 而且随着沉积温度的进一步升高, 沉积的 SiC 涂层颜色逐渐变暗; 当沉积温度为 1300°C 时, CVD SiC 涂层颜色为灰黑色.

研究发现, SiC 涂层表面的大颗粒是由许多更为细小的小颗粒堆积形成的. 这从高倍数的 SEM

形貌照片可以看出, 如图 3 所示, 此处 SiC 涂层的沉积温度为 1100°C. SiC 小颗粒形成大颗粒的过程和形核 - 长大过程是密不可分的. 因此, 可以从晶体形核 - 长大的角度来揭示出沉积温度对 SiC 涂层表面析出形貌的影响机制.

3.2 沉积温度对 SiC 涂层表面形貌的影响机制

SiC 晶体的沉积包含了新相的形成过程, 而对于新相的形成, 必将伴随着体系自由能的变化^[11]. 因此, 本节将结合热力学和晶体形核 - 长大理论, 探讨温度与临界核心半径、临界形核自由能以及形核速率的关系, 以此来揭示沉积温度对 SiC 涂层组织结构的影响.

为了研究方便, 假设 SiC 晶粒的核心为球形, 则从过饱和气相中凝结出一个球形的固相核心时体自由能变化为:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (1)$$

其中 ΔG_V 是单位体积的固相在凝结过程中的相变自由能之差:

$$\Delta G_V = \frac{kT}{\Omega} \ln \frac{P_V}{P_S} \quad (2)$$

上式中 P_S 和 P_V 分别是固相平衡蒸气压和气相的过饱和蒸气压, Ω 是原子体积. 式 (2) 还可写成:

$$\Delta G_V = -\frac{kT}{\Omega} \ln(1 + S) \quad (3)$$

其中 $S = (P_V - P_S)/P_S$ 是气相的过饱和度^[12]. 考虑固相间的界面能为 $4\pi r^2 \gamma$, 此处 γ 为单位面积的界面能, 则系统的自由能变化为:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (4)$$

将上式两边对晶核半径 r 求导, 令导数为零可求出临界核心半径 r_c :

$$r_c = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_V} \quad (5)$$

当 $r < r_c$ 时, 在热涨落过程中形成的这个新相核心将处于不稳定状态, 可能再次消失, 相反, 当 $r > r_c$ 时, 新相的核心将处于可以继续稳定生长的状态, 并且生长过程将使得自由能下降. 处于临界核心时, 系统的自由能变化 ΔG^* 为:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (6)$$

临界核心半径随温度的变化率取决于相变自由能 ΔG_V 和新相表面能 γ 两者随温度的变化情况. 由于涂层核心的成长要有一定的过冷度, 即温度一

定要低于 T_g , 其中 T_g 为涂层核心与其气相保持平衡时的温度, 令 $\Delta T = T_g - T$ 为涂层沉积时的过冷度. 对于气相过饱和度与温度的关系, 有如下关系式^[13]:

$$\ln S = \frac{\Delta H_{T_g}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_g} \right) = \frac{\Delta H_{T_g} \cdot \Delta T}{RT \cdot T_g} \quad (7)$$

其中, ΔH_{T_g} 为在气相平衡温度的蒸发热. 在平衡温度 T_g 附近, $T \approx T_g$, 则 (7) 式可变为:

$$S = \exp \left(\frac{\Delta H_{T_g} \cdot \Delta T}{RT_g^2} \right) \quad (8)$$

将 (8) 式代入 (3) 式, 得到:

$$\Delta G_v = \frac{-kT}{\Omega} \ln \left(1 + \exp \left(\frac{\Delta H_{T_g} \cdot \Delta T}{RT_g^2} \right) \right) \quad (9)$$

对于临界晶核的形成速率, Becker 和 Doring 提出了如下的关系式^[14]:

$$I = z \cdot \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{kT} \right) \quad (10)$$

式中 z 为常数. 综合考虑式 (7)、(8)、(9)、(10) 可知, 随着沉积温度上升, 或者说随着相变过冷度 ΔT 的减小, $|\Delta G_v|$ 的值将降低, 而新相临界核心半径 r_c 将增加, 因而新相核心的形成将更加困难. 温度越高, 则需要形成的临界核心的尺寸越大, 形核的临界自由能势垒也越高; 同时, 形核速率 I 是随着沉积温度升高而降低的. 所以在 CVD

SiC 过程中, 沉积温度较高时 (1150~1300°C), 沉积的 SiC 涂层首先形成粗大的岛状组织, 而且 SiC 晶粒长大迅速, 所以 SiC 颗粒呈球状或瘤状大颗粒, 涂层表面显得很粗糙, 同时 SiC 颗粒间有大量的孔隙. 低温沉积时 (1000~1100°C), 相变过冷度大, 临界形核自由能下降, 形成的核心数目增加, 这时有利于形成晶粒细小而连续的 SiC 涂层组织, 所以 1000~1100°C 沉积的 SiC 涂层很光滑、平整. 当然, 这也不意味着沉积温度可以足够的低. 在本工作研究的 950°C, CVD SiC 涂层表面可以观察到很多球形的小颗粒, 这是因为, 相变过冷度大, 晶体形核的速率很快, 但是, 由于温度太低, 晶粒长大的速度很慢, 球形颗粒之间没有完成熔合-吞并的过程, 因此没有形成连续的涂层组织.

3.3 CVD SiC 涂层断口特征和内部结构形成机理

图 4 为不同温度下制备的 CVD SiC 涂层的断口 SEM 照片. 首先由图中可知, SiC 涂层和 SiCp/SiC 基体结合得非常牢固, 形成了扩散性的界面. 由于 SiCp/SiC 基体密度只有 2.25g/cm³, 存在一定数量的孔隙率, 因此沉积最初时 SiC 颗粒能够渗透到基体中去, 起到了一个“钉扎”作用, 这对涂层和基体的结合是非常有利的.

其次, 对比这些涂层断面的显微结构照片可以看到, 1200°C 以下沉积的 SiC 涂层断面非常致密, 无孔洞存在, CVD SiC 涂层是一个连续的整体; 而 1300°C 沉积的 SiC 涂层断面非常疏松, 这主要

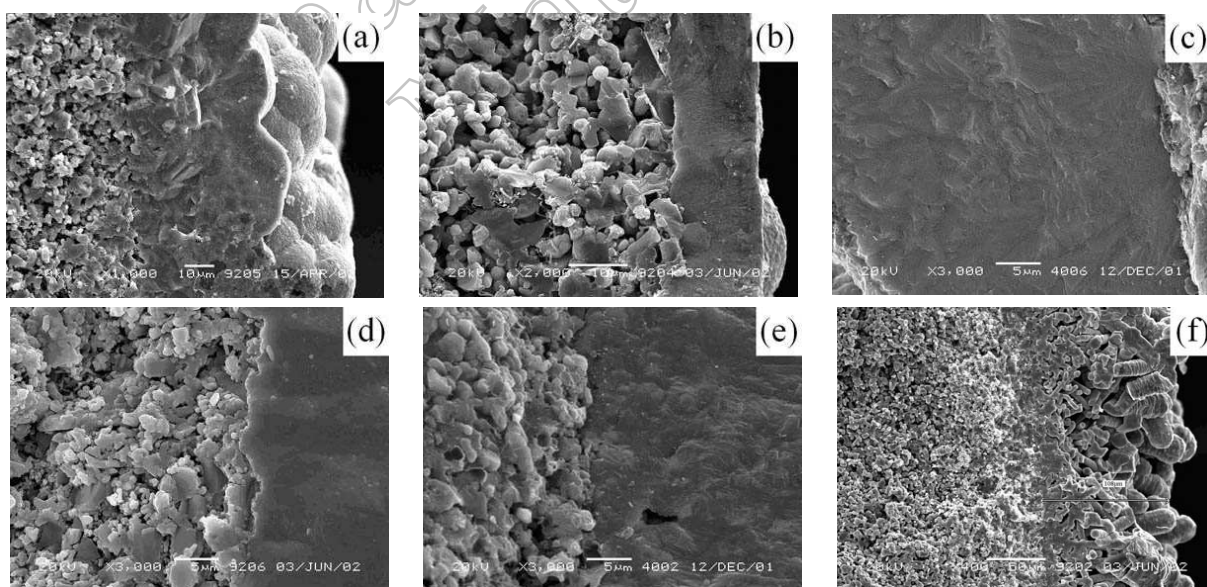


图 4 不同沉积温度制备的 SiC 涂层断口形貌

Fig. 4 Sectional images of SiC coatings deposited at different temperatures

(a) 1000°C; (b) 1050°C; (c) 1100°C; (d) 1150°C; (e) 1200°C; (f) 1300°C

是由于 SiC 晶粒没有足够的时间迁移到合适的结晶部位而随意沉积下来的缘故。

因此, 从涂层断面特征可以看出, 涂层内部结构和表面形貌是不相同的, 这一点由图 5 中 SiC 涂层表面及内部结构的显微照片可以更为清楚地看出, 此处 SiC 涂层的沉积温度为 1200°C 。涂层表面由 SiC 大颗粒堆积而成, 大颗粒又由许多小颗粒一层层生长组成。涂层内部结构是一个连续的整体, 看不到单个的 SiC 颗粒。这说明内部结构的形成过程也就是连续涂层生长的过程。因此下面利用岛状生长模型^[15]来揭示 SiC 内部显微结构的形成机理。



图 5 SiC 涂层表面及内部结构显微照片

Fig. 5 SEM image of the surface and internal structure of SiC coating

图 6 为 CVD SiC 连续涂层形成过程示意图, 分为 4 个步骤: (1) 形核阶段; (2) 小岛形成阶段; (3) 网络结构形成阶段; (4) 连续涂层形成阶段。通过以上 4 个步骤, 形成了 SiC 涂层的内部结构, 下面分别论述这 4 个阶段的进行过程。

(1) 形核阶段: SiC 粒子在基体表面形核, 核心通过吸收外来原子或互相吞并形成稳定的晶核。

(2) 小岛阶段: 稳定的晶核数目达到一定的浓度后, 新沉积的粒子只需扩散一个很短的距离就可以合并到晶核上去, 这样晶核不断长大成为小岛结构, 也就是形成大的 SiC 颗粒。

(3) 网络阶段: 新沉积的粒子聚集在大的 SiC 大颗粒上, 发生二次形核或三次形核。所谓二次形核或三次形核, 是指在岛状 SiC 大颗粒上又开始有新的 SiC 粒子在上面吸附、形核并长大的过程。相邻的 SiC 大颗粒正是通过二次形核或三次形核相互接触并彼此合并的, 在这个阶段 SiC 大颗粒之间已经大体相连而只留下少量的沟状空白区。

(4) 连续涂层形成阶段: 继续沉积的 SiC 粒子可以填补空白区从而使整个涂层连为一个完整的整体, 填补的方式还是通过二次或三次形核方式。

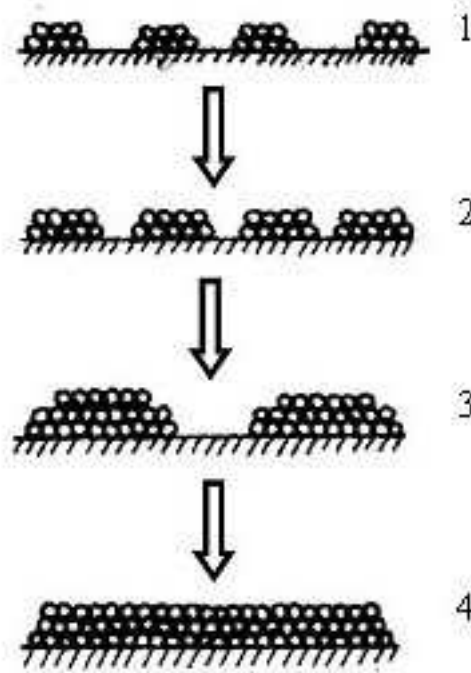


图 6 CVD SiC 连续涂层形成过程

Fig. 6 Schematic diagram of SiC coating formation

以上就是 SiC 涂层内部结构的形成机理。正是因为 SiC 涂层内部是一个连续的整体, 才保证了 CVD SiC 涂层经过表面光学加工后能够获得很低的表面粗糙度, 从而满足光学反射镜的应用要求。

4 结论

采用 MTS 为先驱体原料, 在 $950\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、负压条件下沉积了 CVD SiC 涂层。利用 SEM 对涂层的表面形貌和断面特征进行了表征。研究了沉积温度对 SiC 涂层表面形貌和断面特征的影响及作用机制, 主要结论如下:

1. 沉积温度和 SiC 涂层表面形貌的关系: 950°C 时, 沉积的 SiC 颗粒非常细小, 为独立的球形堆积; $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 时, CVD SiC 涂层表面光滑, 几乎看不到单个的 SiC 晶粒, 涂层很致密; $1150\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 沉积的 SiC 涂层呈现出球状或瘤状结构且表面显得很粗糙。

2. 结合热力学和晶体形核 - 长大理论, 研究了沉积温度对 SiC 涂层表面形貌的作用机制。

3. 沉积温度和 SiC 涂层断面形貌的关系如下: 1200°C 以下沉积的 SiC 涂层断面致密、无孔洞, CVD SiC 涂层是一个连续的整体; 而 1300°C 沉积的 SiC 涂层断面非常疏松, 这主要是由于 SiC 晶粒没有足够的时间迁移到合适的结晶部位而随意沉

积下来的缘故. 利用岛状生长模型揭示了 SiC 涂层内部显微结构的形成机理.

参考文献

- [1] Goela J S, Pichering M A, Cohen L M. *Proc SPIE*, 1999, **3766**: 338–349.
- [2] Ozaki T, Kume M, Oshima T. *Proc SPIE*, 2005, **5868**: H01–H07.
- [3] Claus Müller, Ulrich Papenburg. *Proc SPIE*, 2001, **4198**: 249–259.
- [4] Zhang Weigang, Klaus G, Huttinger J. *Chemical Vapor Deposition*, 2001, **7** (4): 167–172.
- [5] Xu Y, Cheng L, Zhang L. *Journal of Materials Science*, 1999, **34**: 551–555.
- [6] 刘荣军, 张长瑞, 周新贵, 等 (LIU Rong-Jun, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 425–429.
- [7] Byung Jin Chou, Dair Yong Kim. *Journal of Materials Science Letters*, 1991, **10**: 860–862.
- [8] 肖 鹏, 徐永东, 黄伯云 (XIAO Peng, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (4): 877–880.
- [9] Tsai Ching Yi, *et al*. *Journal of Materials Research*, 1994, **9** (1): 104–111.
- [10] 刘荣军, 张长瑞, 周新贵, 等 (LIU Rong-Jun, *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **31** (11): 1107–1111.
- [11] 姚连增. 晶体生长基础. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1995. 258–268.
- [12] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用, 第 1 版. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 91–95.
- [13] 谈慕华, 黄蕴元. 表面物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985. 128–133.
- [14] Lespiaux D, Langlais F, Naslain R. *Journal of Materials Science*, 1995, **30**: 1500–1510.
- [15] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术. 北京: 化学工业出版社, 2004. 155–167.