

A polymer-derived ceramic SiCN thin-film temperature sensor with a temperature resistance of 900°C

Zaifu Cui Yihan Zhang Shuo Chen Hui Chen Qing Xie

School of Mechanical and Electrical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guangdong, 524048, China

Abstract

Aiming at the needs of ultra-high temperature (>900 °C) environments such as geothermal power generation, this paper develops a polymer-derived ceramic (PDC-SiCN) thin-film temperature sensor with temperature resistance of 900 °C. The sensor is designed with a three-layer structure, including an alumina substrate, a SiCN sensitive layer prepared by direct-write 3D printing, and an improved antioxidant protection layer. The ceramic film was formed by pyrolyzing the sensitive layer precursor through nitrogen atmosphere and integrated with a high-temperature lead structure. Experiments show that the sensor exhibits stable resistance-temperature characteristics in the range of room temperature to 900 °C, and maintains excellent antioxidant performance after multiple thermal cycles ($\Delta T = 900$ °C), with a temperature measurement error of -7.2% at 900 °C. The study verifies the effectiveness of direct-write 3D printing combined with the protective layer modification process to enhance the high-temperature stability of PDC-SiCN thin-film sensors, which provides a new strategy for the development of high-precision temperature sensor devices suitable for extreme environments.

Keywords

High temperature resistance; Polymer-derived ceramics; SiCN; Thin films; Temperature sensors.

一种耐温 900°C 的聚合物衍生陶瓷 SiCN 薄膜温度传感器

崔在甫 张亦晗 陈烁 陈辉 谢晴

岭南师范学院机电工程学院, 中国·广东 湛江 524048

摘要

针对地热发电等超高温 (>900 °C) 环境需求, 本文开发了一种耐温 900 °C 的聚合物衍生陶瓷 (PDC-SiCN) 薄膜温度传感器。该传感器采用三层结构设计, 包括氧化铝衬底、直写 3D 打印制备的 SiCN 敏感层及改进型抗氧化保护层。通过氮气气氛热解敏感层前驱体形成陶瓷薄膜, 并集成高温引线结构。实验表明, 传感器在室温至 900 °C 范围内呈现稳定的电阻-温度特性, 经多次热循环 ($\Delta T = 900$ °C) 后仍保持优异抗氧化性能, 900 °C 时的测温误差为 -7.2%。研究验证了直写 3D 打印结合保护层改性工艺对提升 PDC-SiCN 薄膜传感器高温稳定性的有效性, 为开发适用于极端环境的高精度温度传感器器件提供了新策略。

关键词

耐高温; 聚合物衍生陶瓷; SiCN; 薄膜; 温度传感器

1 引言

先与传统的传感器材料相较, 聚合物衍生陶瓷展现出了在高温条件下的优异耐受性、抗热冲击能力和抗氧化特性^[1-5]。此外, 使用 PDCs 制作温度传感器的成本相对较低, 这为在航空航天及其他需要承受极端温度条件的领域中的应用提供了巨大的潜力^[6-8]。与传统的块状传感器相比, 薄膜型传感器因其对环境干扰的低敏感度和快速的响应能力, 更适用于现场温度测量的需求。这些特性使得 PDCs 薄膜传感器在高温应用场景中, 尤其是需要精准温度监测和控

制的场合, 具有显著的优势^[9-10]。

尽管聚合物衍生陶瓷薄膜传感器在耐高温、抗热冲击和抗氧化方面表现出显著的优势, 但其易氧化的特性确实影响了传感器的可靠性^[11-14]。如 Wu 所述, SiBCN 薄膜在 800 °C 的条件下也会逐渐氧化, 导致在此温度下电阻随时间增加^[15]。为了增强 PDC-SiCN 薄膜的抗氧化性, 可以通过在 PDC-SiCN 前驱体中填充颗粒来实现。我们之前研究的两种 PDC-SiCN 薄膜温度传感器在空气中的工作温度可达 800 °C, 其抗氧化机制主要是通过表面的液态 B₂O₃ 薄膜来阻止氧气扩散至薄膜中。然而, 当温度超过 800 °C 时, B₂O₃ 容易蒸发, 这对维持其抗氧化性能构成挑战^[11,12,15,16]。目前, 还没有关于在 900 °C 以上应用的 PDC-SiCN 薄膜温度传感器的报道, 这表明需要进一步的研究和技术改进以扩展其应用范围。

【作者简介】崔在甫 (1987-), 男, 中国河南许昌人, 博士, 讲师, 从事微纳米耐高温传感器的设计、制造和测试研究。

本研究提出了一种具有改进型抗氧化保护涂层的 PDC-SiCN 薄膜温度传感器，其抗氧化性能可达 900 °C。本研究在空气中对传感器从室温至 900 °C 的电阻性能进行了测试。利用电路技术，本研究测量了 PDC-SiCN 薄膜温度传感器的温度，并将其与市面上的 K 型热电偶进行了对比。

2 传感器的设计和制备

2.1 传感器设计

聚合物衍生陶瓷前驱体薄膜在保护性氛围热解后转变成陶瓷，其电阻随着温度升高而下降，其本质为负电阻系数的热敏电阻。其电阻与温度的关系可以采用公式 (1) [17]：

$$\frac{1}{T+273.15} = A + B \ln(R) + C(\ln(R))^3 \quad (1)$$

式中：T 为温度，单位为 °C，A、B、C 为系数，R 为电阻，单位为 Ω。

这种陶瓷在空气中逐渐氧化，采用保护性涂层可以有效地保护传感薄膜在高温下免受氧化。聚合物衍生陶瓷的成分及其高温引线连接结构与文献 [11,12] 中描述一致。保护性涂层中 B₂O₃ 的含量对耐温性能有重要影响。之前的工作中使用聚硅氮烷填充 TiB₂ 和 YSZ 纳米粉末已能保护传感薄膜至 800 °C，目前将 YSZ 替换为 BN 以增加 B₂O₃ 的生成，从而提高其抗氧化性能 [13]。图 1 展示了设计的薄膜温度传感器示意图。保护涂层完全覆盖了传感薄膜，而传感薄膜通过陶瓷引线连接结构与铂丝相连。传感薄膜的厚度设计为 10 至 15 μm，保护涂层约 20 μm 厚，铂丝直径为 0.2 mm，氧化铝圆片的厚度为 0.5 mm，直径为 3 mm。传感薄膜的栅形区域尺寸为 5 mm × 4 mm。

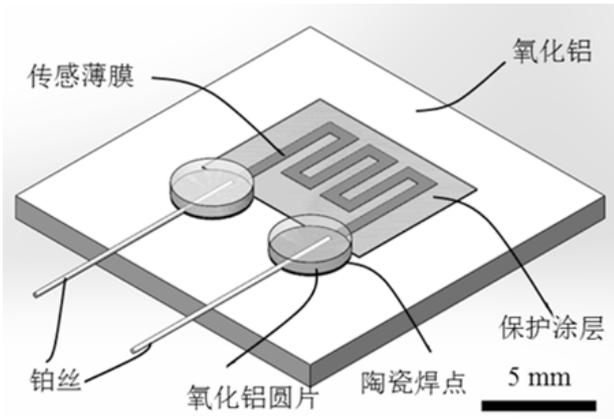


图 1 设计的薄膜温度传感器示意图

2.2 传感器制备

采用由中国科学院北京化学研究所提供的液相聚硅氮烷 PSN2 作为 PDC-SiCN 的前驱体。此外，作为填料颗粒，购买了 TiB₂、ZrB₂、SiC 和 h-BN 纳米粉末（粒径为 50 nm，来源于上海超威纳米科技有限公司）。敏感薄膜的前驱体组成包括 20 wt% TiB₂、20 wt% ZrB₂、10 wt% SiC 和 50 wt% PSN2。PDC 浆料的前体含有 60 wt% TiB₂ 和 40 wt%

PSN2，而改进涂层的前体则由 30 wt% TiB₂、20 wt% h-BN 和 50 wt% PSN2 组成。聚合物前驱体薄膜是使用自制直写设备直接沉积于氧化铝和二氧化硅基底上的 [13]。

SiCN 薄膜的热处理采用管式炉（型号 GSL-1700X，合肥科晶制造）。敏感薄膜的前驱体首先图案化于氧化铝基底上，随后在 150 mL/min 的氮气流中进行热处理，目的是防止氧化。初始阶段，温度以每分钟 1 °C 的速率从室温升至 450 °C，并维持此温度 1 小时以促进交联作用。接着，以每分钟 2.5 °C 的速率升温至 1000 °C，保持 1 小时，之后以同样的速率冷却回室温。随后，PDC 浆状前驱体涂布于引线上，并使用夹子固定连接铂丝的氧化铝颗粒于引线。最后，将样品置于管式炉内，在空气环境中进行 17 个从室温至 900 °C 的退火温度循环。

3 实验结果及分析

3.1 涂层表征及分析

涂层热解前后的表面和剖面形貌，以及相应的元素组成，是通过扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散光谱 (EDS) 分析获得的，使用的设备型号为 SU-70，由日本日立公司生产。涂层的厚度是由台阶仪（型号 Dektak-XT，德国布鲁克公司生产）测量记录的。X 射线衍射 (XRD) 分析用于获取涂层热解前后的衍射图谱，采用的设备是 XRD-7000，制造商为日本岛津公司。

图 2 为热解前后的保护涂层的 SEM 表面形貌，可以看出热解前填充颗粒均匀分散在前驱体里面，热解后涂层表面更加光滑致密。

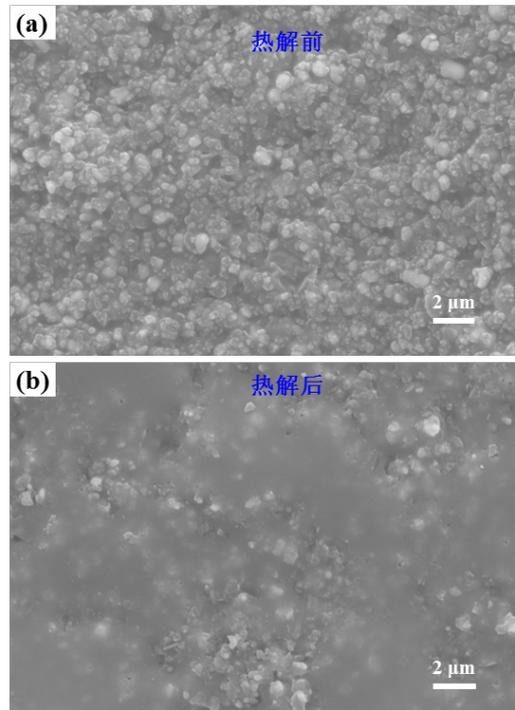


图 2 保护涂层的 SEM 表面形貌

(a) 热解前；(b) 热解后

图 3 为涂层热解前后的元素含量，可以看出热解后氧的含量急剧增加，硅的含量也增加，说明薄膜表面发生了氧化反应。

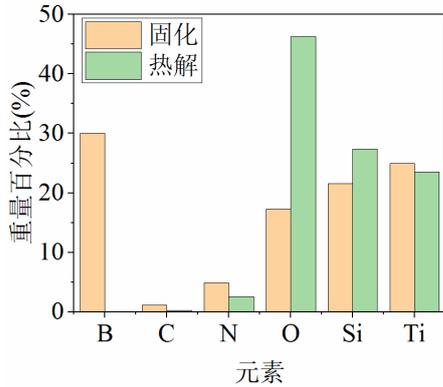


图 3 保护涂层热解前后的元素含量

图 4 和图 5 分别为保护涂层热解前、后的剖面形貌和元素含量。由图 4a 和图 5a 可知，涂层热解前后均比较致密。元素强度代表了元素含量的多少，由图 4b 可知，保护涂层热解前剖面元素强度比较均匀，说明在剖面上元素含量较为均匀。由图 5b 可知，剖面元素强度出现非均匀分布，根据 O 元素和 Si 元素的强度分布，可以看出氧化层厚度约为 9 μm，非氧化层厚度约为 15 μm。

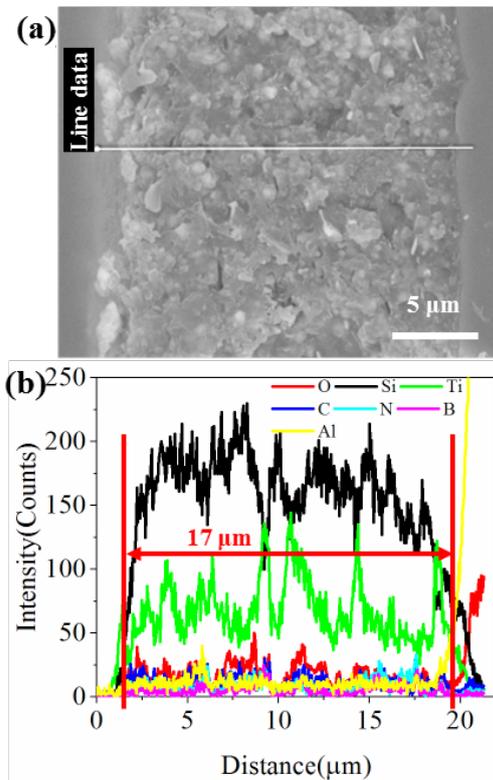


图 4 保护涂层热解前剖面

(a) 表面形貌，(b) 元素分布

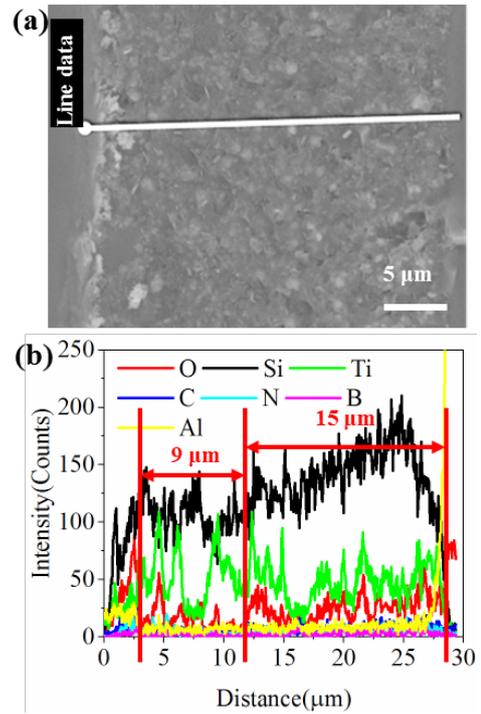


图 5 保护涂层热解后剖面

(a) 表面形貌，(b) 元素分布

由图 6 可知，热解前涂层中含有 TiB₂ 和 BN，热解后涂层中含有 TiO₂ 和 BN，说明 TiB₂ 氧化生成了 TiO₂，而 TiB₂ 和氧气在高温下反应的化学式为^[18,19]：



此外，涂层中的 BN 纳米粉末在高温下氧化生成了 B₂O₃^[19]，具体化学反应式为：

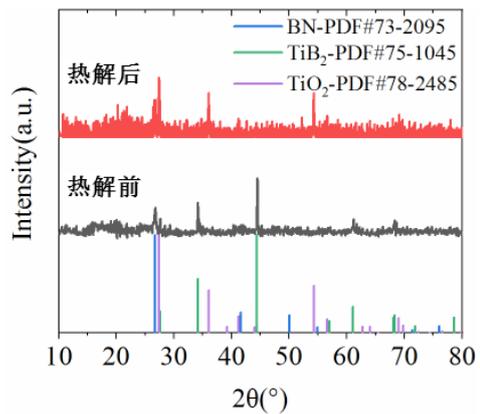
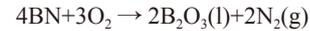


图 6 保护涂层热解前后的 XRD 图谱

由于两种填料均生成了 B₂O₃，因此在涂层近表面形成了一层液膜，可以阻止氧气在高温下进入薄膜内部^[12]。

3.2 传感器的灵敏度

图 7 为制备的薄膜温度传感器。图 8 为该传感器从室温到 900 °C 的电阻随温度变化的测试曲线及其采用公式拟合的结果。可以看出拟合结果良好，拟合度达到了 1，系数 A、B、

C 分别为 0.02906、-0.00357、 8.50792×10^{-6} 。根据电阻温度系数 α 的定义可以得到材料常数 β [13]:

$$\alpha = \frac{dR}{R} / dT = -\frac{\beta}{(T + 273.15)^2} \quad (2)$$

$$\beta = -\alpha (T + 273.15)^2 \quad (3)$$

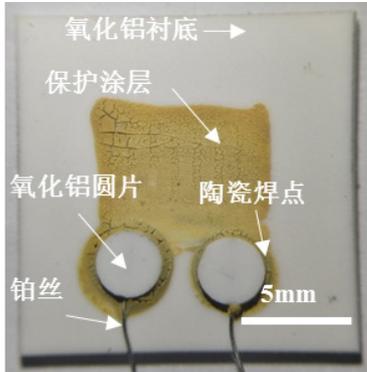


图 7 制备的薄膜温度传感器光学图片

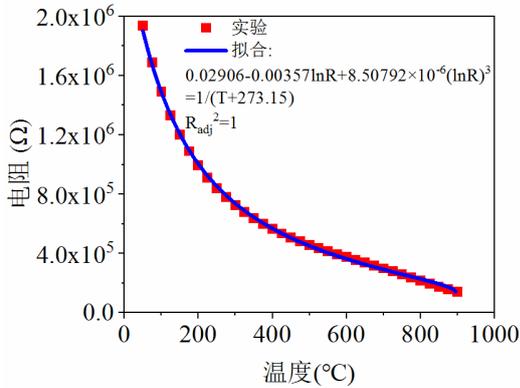


图 8 薄膜温度传感器的温阻测试曲线及其拟合结果

对图 8 的数据根据公式处理，得到了电阻温度系数随温度的变化，如图 9 所示，可以看出，随着温度的升高，电阻温度系数从室温的 -0.008/°C 降低到了 600 °C 左右的 0.002/°C，然后再随着温度升高到 900 °C，电阻温度系数增加到了 -0.005/°C。而根据公式将图 9 的数据转变为材料常数随温度的变化曲线，如图 10 所示，可以看出，在 600 °C 以下时，材料常数为 500~1000，超过 600 °C 后，材料常数急剧增加。因此该传感器的灵敏度先减小后增加，低温段和高温段具有较高的灵敏度，适合于低温场合和高温场合。

3.3 传感器的重复性

对该传感器进行室温至 900 °C 的温度循环测试，测试结果如图 11 所示，可以看出，三次温度循环测试的曲线几乎重合，说明该传感器重复性较好 [13,15]。

3.4 温度测试

将该传感器的电阻通过公式 (1) 转变成温度，与热电偶测试的温度对比，如图 12 所示，可以看出，该传感器测得的温度与热电偶测得的温度比较接近，在 700 °C、800 °C 和 900 °C 时的测量误差分别为 -10.7%、-8.1%、-7.2%，其误

差与同类别的温度传感器接近 [16]。

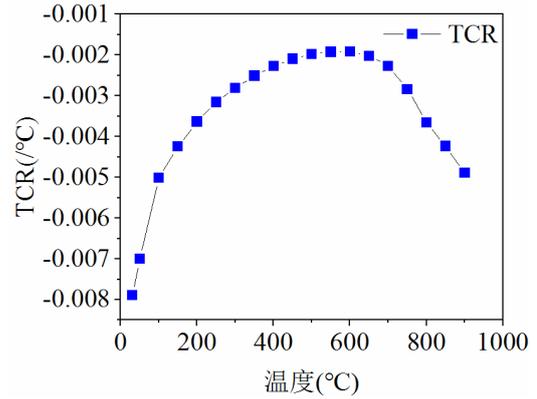


图 9 薄膜温度传感器的电阻温度系数随温度变化曲线

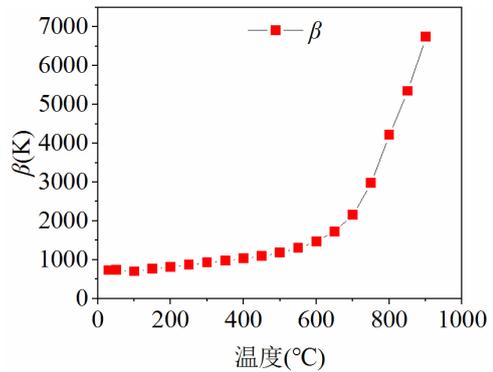


图 10 薄膜温度传感器的材料常数随温度的变化曲线

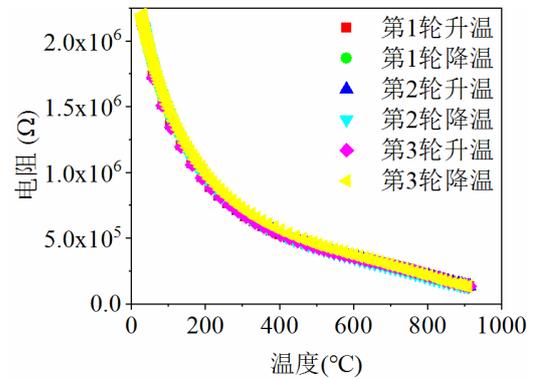


图 11 薄膜温度传感器三轮温阻循环测试

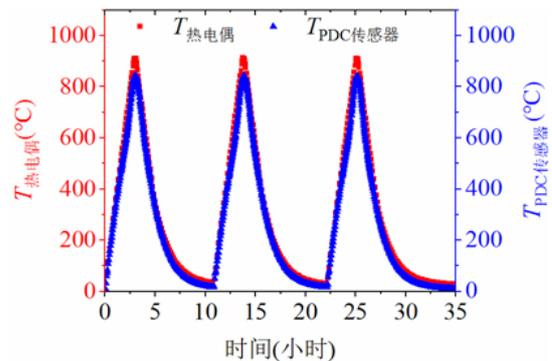


图 12 薄膜温度传感器与热电偶的测温对比

4 结论

本研究提出了一种聚合物衍生陶瓷薄膜温度传感器，该传感器采用保护层。通过分析保护层的表面形貌、元素组成以及剖面形貌和物相，结果显示，高温下保护层部分氧化，形成的富含 B_2O_3 的氧化层为液态，有效防止了传感薄膜的进一步氧化。温度循环测试表明，该传感器在高温下具有良好的重复性。与商用温度传感器相比，本传感器显示出较高的精度。因此，本方法不仅能制备耐温达 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的薄膜温度传感器，还为类似传感器的开发提供了新途径。

参考文献

- [1] Qingbo Wen, Zhaoju Yu, Ralf Riedel. The Fate and Role of in situ Formed Carbon in Polymer-Derived Ceramics[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 100:623.
- [2] Xiaohui Zhao, Haitao Li, Yinzi Chen, et al. Preparation and thermoelectric characteristics of ITO/Pt thin film thermocouples on Ni-based superalloy substrate[J]. *Vacuum*, 2017, 140(Supplement C): 116-120.
- [3] Baisheng Ma, Yejie Cao, Yan Gao, et al. Fabrication of a thin double-layer thermistor based on DVB-modified polymer-derived SiCN ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 491-497.
- [4] Yuxi Yu, Qifan Huang, Samuel Rhodes, et al. Si CNO-GO composites with the negative temperature coefficient of resistance for high-temperature sensor applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(2): 592-601.
- [5] Yongdong Yu, Jinping Li, Jiahong Niu, et al. The stability and repeatability of high temperature electrical properties of SiAlCN ceramic sensor heads[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 7588-7593.
- [6] Lida Xu, Lanlan Li, Lantian Tang, et al. Rapid Printing of High-Temperature Polymer-Derived Ceramic Composite Thin-Film Thermistor with Laser Pyrolysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(7): 9996-10005.
- [7] Xiong Zhou, Lida Xu, Lantian Tang, et al. Piezoelectric-pneumatic material jetting printing for non-contact conformal fabrication of high-temperature thick-film sensors[J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 83: 104058.
- [8] Ni Li, Yejie Cao, Ran Zhao, et al. Polymer-derived SiAlOC ceramic pressure sensor with potential for high-temperature application[J]. *Sensors & Actuators A Physical*, 2017, 263.
- [9] Gustave C Fralick, John D Wrbanek. Thin Film Ceramic Strain Sensor Development for Harsh Environments[R]. Cleveland : NASA Glenn Research Center, 2007.
- [10] John D. Wrbanek, Gustave C. Fralick, José M. Gonzalez, et al. Thin Film Ceramic Strain Sensor Development for High Temperature Environments[C]. *Aging Aircraft* 2008, 2008 : 1-14.
- [11] Zaifu Cui, Xin Li, Xiaochuan Pan, et al. Polymer-derived ceramic thin-film temperature sensor[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, 332: 1-7.
- [12] Zaifu Cui, Guochun Chen, Xin Li, et al. An anti-oxidative coating made from particle-filled SiCN precursor for applications up to $800\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 913: 1-7.
- [13] Zaifu Cui, Xiaojun Chen, et al. Thin-film temperature sensor made from polymer-derived ceramics based on laser pyrolysis[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, 350: 114144.
- [14] Chao Wu, Xiaochuan Pan, Fan Lin, et al. TiB₂/SiCN Thin-film Strain Gauges Fabricated By Direct Writing for High-temperature Application[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2022, : 1-10.
- [15] Chao Wu, Fan Lin, Xiaochuan Pan, et al. TiB₂ - modified polymer - derived ceramic SiCN double - layer thin films fabricated by direct writing for high - temperature application[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, : 1-8.
- [16] Zaifu Cui, Xin Li, Guochun Chen, et al. Thin-film temperature sensor made from particle-filled polymer-derived ceramics pyrolyzed in vacuum[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(6): 2735-2742.
- [17] Kanwar Pal Singh Rana, Vineet Kumar, Amit Kumar Dagar, et al. FPGA Implementation of Steinhart-Hart Equation for Accurate Thermistor Linearization[J], *IEEE Sensors Journal* 2018, : 1-1.
- [18] Alina Kulpa, Tom Troczynski. Oxidation of TiB₂ powders below $900\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society* 1996, 79(2): 518-520.
- [19] Ta Parthasarathy, Ra Rapp, M Opeka, et al. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂[J]. *Acta Materialia* 2007, 55(17): 5999-6010.
- [20] Zi-Bo Niu, Zhuan Li, Peng Xiao, et al. Influence of h-BN as additive on microstructure and oxidation mechanism of C/C-SiC composite[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(15): 4634-4644.