

文章编号: 1673-3851 (2011) 04-0558-05

碳化硅纳米晶须的制备及热稳定性研究

石 强^{a,b}, 陈建军^b, 刘羿君^a

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 材料工程中心, 杭州 310018)

摘 要: 以石墨粉和硅粉为原料,在 1 550℃下,采用碳热还原法制得碳化硅纳米晶须。X 射线衍射(XRD)和场发射扫描电镜(FE-SEM)表明,产物主要由 3C-SiC 纳米晶须和颗粒组成,晶须直径为 100~150 nm,长度为 5~15 μm。在空气气氛中的热重分析(TGA)实验显示,温度高于 400℃时,产物质量逐渐增加,温度至 800℃时质量增加了约 1%,增重现象为 SiC 纳米晶须的氧化所致。产物经 1 100℃氧化后的 XRD 表明,SiC 被部分氧化生成了无定形二氧化硅。空气气氛中,产物在 700、900、1 100℃的热稳定性实验表明,在 1 100℃时,SiC 纳米晶须形貌发生了较大变化,其表面出现熔融并粘连在一起。高温下的氧化反应是导致晶须形貌变化的主要原因。

关键词: 碳化硅; 纳米晶须; 形貌; 热稳定性

中图分类号: TQ343 **文献标识码:** A

0 引 言

自从 1991 年日本的 Iijima 发现碳纳米管以来^[1],各种一维纳米材料如纳米线、纳米晶须和纳米带等相继出现^[2-4],对各种纳米材料的制备、结构和性能的研究也广泛开展起来。在众多的一维纳米材料中,一维碳化硅(SiC)纳米材料由于其优异的力学和物理、化学性能,在纳米场发射器件、纳米电子器件、纳米复合材料、太阳能电池等方面具有广泛的应用前景^[5-8],因而其制备也受到研究者的关注。SiC 纳米晶须的制备方法很多,包括化学气相沉积法^[9]、碳热还原法^[10]、激光烧蚀法^[11]和电弧放电法^[12]等。

随着科学技术的发展,对能在高温、高频、大功率、强辐射等极端条件下工作的电子器件的需求越来越迫切,而一维 SiC 纳米材料的热稳定性对于它们能否用于构建耐高温的纳米器件至关重要。目前,SiC 纤维热稳定性研究主要集中在微米级的陶瓷纤维上,而对于纳米晶须的研究很少。例如,Takeda 等^[13]采用聚碳硅烷纤维为先驱体制备直径为数十微米的 SiC 陶瓷纤维,研究发现,SiC 陶瓷纤维在温度高达 2 000℃时还能保持卷曲的纤维结构。Shimoo 等^[14]研究了 SiC 陶瓷纤维在氮气和真空气氛中的热稳定性,总结了气氛对 SiC 纤维性能的影响。Shim 等^[15]通过热蒸法制备单晶 SiC 纳米纤维,并研究了纳米纤维在氩气中的高温稳定性,研究发现,当温度高于 1 200℃时,SiC 纳米纤维相交部位形成结,然后结生长成网状结构,最后形成膜。关于 SiC 纳米晶须在空气气氛中的热稳定性研究的相关报道较少。

本文通过碳热还原法制备 SiC 纳米晶须,主要考察在空气气氛中 SiC 纳米晶须的热稳定性。

1 实 验

1.1 实验原料与仪器

硅粉(工业级,2.5 μm,抚州聚源硅业有限公司);石墨粉(工业级,郴州恒昌石墨有限公司);石墨坩埚(烟台市芝罘石墨制品厂);KQ-100B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);HMX1600-40 型高温气

收稿日期: 2010-11-01

基金项目: 国家自然科学基金(50902124);浙江省自然科学基金(Y4090468)

作者简介: 石 强(1985-),男,湖南长沙人,硕士研究生,主要从事半导体及纳米纤维材料的研究。

氛炉(上海皓越仪器设备有限公司);GSL-1800X 型管式炉(合肥科晶材料技术有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 SiC 纳米晶须的制备

将 4.2 g 的硅粉和 1.8 g 的石墨粉混合均匀后装入石墨坩埚,置于高温气氛炉中。启动真空泵抽真空使压强为 1×10^4 Pa,充氩气至 2×10^4 Pa。开启冷却水,设定升温程序将炉温升至 $1\,550^\circ\text{C}$,在此温度下保温 7 h,然后关闭电源使自然冷却至室温,取出坩埚,在坩埚内得到大量灰色絮状产物。

1.2.2 SiC 纳米晶须的热稳定性实验

取少量产物放入 20 mL 样品瓶中,加 10 mL 乙醇后超声处理 10 min 使分散均匀;将分散好的 SiC 纳米晶须胶体滴于硅片上,于烘箱中干燥后置于管式炉中央,在空气气氛中将炉温分别升至 700°C 、 900°C 、 $1\,100^\circ\text{C}$,保温 3 h 后关闭电源使自然降至室温,取出载有产物的硅片。

1.2.3 产物的表征

用 X 射线衍射仪(Thermo ARL XTRA 型)表征产物的晶体结构,该衍射仪采用 $\text{Cu K}\alpha$ 靶($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$),采用连续扫描方式,测量范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$;产物形貌用 FEI-SIRION100 型场发射扫描电镜进行表征;采用 Pyris-1 型热重分析仪分析产物的抗氧化特性,测试条件为:空气流速 20 mL/min ,升温速率 20°C/min ,温度范围为 $60 \sim 830^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 中,(a)为坩埚得到的灰色絮状产物的 XRD 图谱,(b)为产物经 $1\,100^\circ\text{C}$ 处理 3 h 后的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出,5 个衍射峰分别对应 3C-SiC 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面,而在 3C-SiC 最强峰前面标有“SF”的肩峰为堆垛层错所致^[16]。从衍射峰强度来看,产物经高温处理后衍射峰强度出现了明显的减弱。另外,高温处理后的样品在 $2\theta = 22^\circ$ 处出现了一个宽峰,这对应无定形二氧化硅^[17]。X 射线衍射分析表明,实验得到的产物为 3C-SiC 晶体,而高温处理后 SiC 被部分氧化生成了无定形二氧化硅。

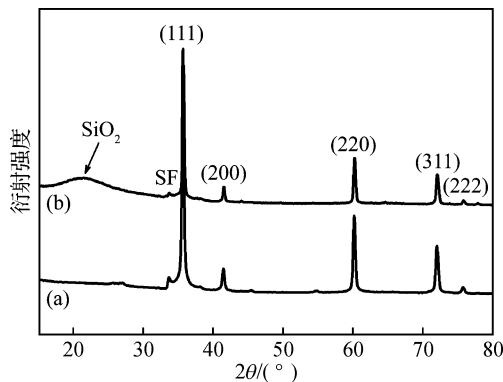


图 1 产物的 X 射线衍射图谱

2.2 产物形貌分析

图 2 为产物在不同放大倍数下的场发射扫描电镜照片。图 2(a)是产物 5 000 倍下的形貌图,可以看出,产物由纳米晶须和颗粒物组成,且纳米晶须和颗粒物之间存在粘连。结合前面的 XRD 分析可知,纳米晶须和颗粒物均由 β -SiC 组成。在视野中能够看到大部分纳米晶须的起始,且其长度分布不均匀,为 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 。图 2(b~d)为产物进一步放大的扫描电镜照片,从图可知,纳米晶须直径为 $100 \sim 150 \text{ nm}$,且出现了 3 种典型的形貌:单根纳米晶须直径大小出现轻微波动的直纳米晶须(图 2(b));表面粗糙并呈弯曲状的纳米晶须(图 2(c));树杈状纳米晶须(图 2(d))。

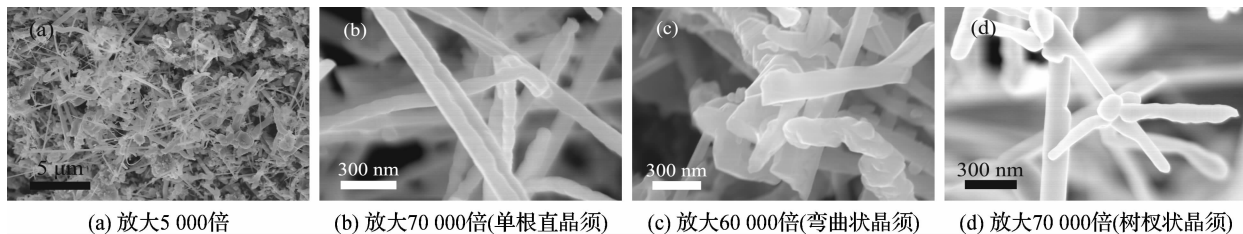


图 2 产物的场发射扫描电镜照片

2.3 热重分析(TGA)

为了考察产物在空气中的热稳定性,在 $60 \sim 830^\circ\text{C}$ 的空气气氛中对产物进行热重分析,图 3 为产物的 TGA 曲线。由图 3 可知,产物在 400°C 以下无明显的失重或者增重;当温度超过 400°C 时,样品的质量开始

逐渐增加,这可能是 SiC 在空气中被氧化生成了二氧化硅的缘故^[18]。样品在 400~800℃ 范围内质量仅增加了约 1%,比文献^[18]报道的 3.37% 小很多,说明 SiC 纳米晶须具有较好的抗热氧化性,能够在较高的温度下稳定存在。为了考察 SiC 纳米晶须在更高温度下的热稳定性,通过在管式炉中对产物进行高温处理,然后采用扫描电镜观察其形貌变化,并通过 XRD 分析产物的组成变化。

2.4 高温处理对产物形貌的影响

为了研究 SiC 纳米晶须在高温处理后的形貌变化,并进一步分析其热稳定性,在 700、900、1 100℃ 的空气中对样品进行处理。图 4 为不同温度下样品的 FE-SEM 照片。由图 4(a)可见,纳米晶须长度和直径都不均一,而且大部分为直的纳米棒,纳米棒之间没有明显的粘连。当温度升至 900℃ 时发现,粗的颗粒物无明显变化,而细的颗粒物在高温下出现熔融,将纳米晶须和颗粒物结合在一起,但 SiC 纳米晶须无变化,还是以纤维状形貌存在。这可能是部分颗粒物尺寸太小,在 900℃ 持续加热下,由于其比表面积大,便于吸收热量而熔融。进一步加热至 1 100℃ 时, SiC 纳米晶须和颗粒物的形貌都发生了很大的变化,如图 4(c)和图 4(d)所示。在图 4(c)中,纳米晶须和颗粒物的表面积增大了很多,而且其表面都很光滑,纳米晶须和颗粒物紧紧连在一起,只有少量直径较大的晶须依然保持棒状形貌。图 4(d)是图 4(c)中“D”区域的放大照片,由图可知, SiC 纳米晶须粘连在一起,其相交部位出现了小孔。从不同温度对产物形貌的影响可得出结论: SiC 纳米晶须在温度低于 1 100℃ 时,其形貌受温度影响不大;当温度接近或超过 1 100℃ 时,氧化加剧,纳米晶须表面熔融并粘连,形貌发生较大改变。

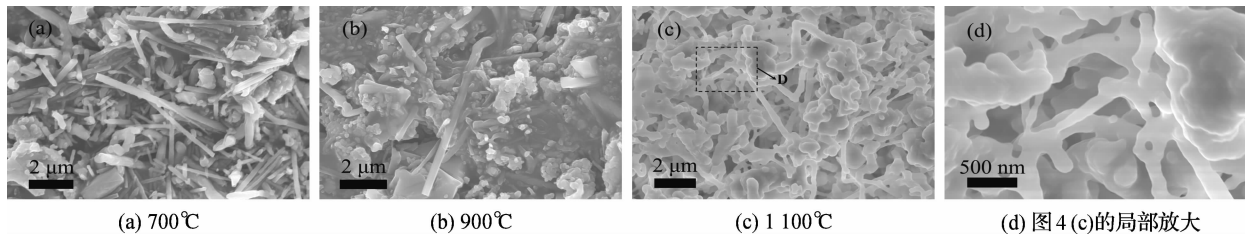


图 4 不同温度下产物的场发射扫描电镜照片

研究者通常用 SiC 的热氧化反应来解释 SiC 纤维在高温下发生形貌变化的现象。例如, SiC 陶瓷纤维在 1 250℃ 的真空开始发生 SiC_xO_y 相的热分解,当温度大于 1 600℃ 时, β -SiC 微晶被氧化,氧化导致了纤维结构的严重破坏^[19]; 3C-SiC 纳米纤维形貌转变过程如下:在氩气气氛中,由于 SiC 氧化形成的二氧化硅的熔融使 SiC 纳米纤维相交的部位先形成结,结进一步熔融形成网状结构,最终形成膜^[15]。因此 SiC 的氧化在其形貌变化中发挥着重要的作用。本实验在空气中进行, SiC 纳米晶须形貌开始发生变化的温度在 1 100℃ 左右,低于已有文献报道的 1 200℃^[15]。结合 XRD、TGA 和 FE-SEM 的分析结果,笔者提出了 SiC 纳米晶须(如图 5 所示)的热氧化机理。首先,纳米晶须表面的 Si—C 双原子层与空气中氧气反应, C 原子被氧化成 CO_2 或 CO 气体并脱离晶须,而 Si 原子与 O 原子结合,在晶须表面形成 Si—O,如图 5(a)所示。随着反应温度升高,越来越多的 O 原子与 Si 原子结合,最后在 SiC 晶须表面形成了二氧化硅层,如图 5(b)所示。二氧化硅层的形成可通过图 1 与图 3 的 XRD 和 TGA 分析证明。当温度进一步升高时,纳米晶须的表面出现熔融,其表面积增大,由于 SiC 没有熔点,在温度高于 2 830℃ 时直接升华,因此表面积的变化归因于 SiC 晶须表面新生成二氧化硅的熔融和流动。晶须表面积的增大有利于氧通过二氧化硅层扩散进入 SiO_2/SiC 界面,不断重复氧化过程图 5(a),使二氧化硅的厚度不断增大。二氧化硅层的熔融使晶须通过它们的相交部位而粘连在一起,形成了图 5 中所示的结。晶须与晶须通过结联系在一起,随着二氧化硅不断熔融和流动,有向膜转变的趋势,但晶须之间存在间隙,这可能就是图 4(d)中孔形成的原因。

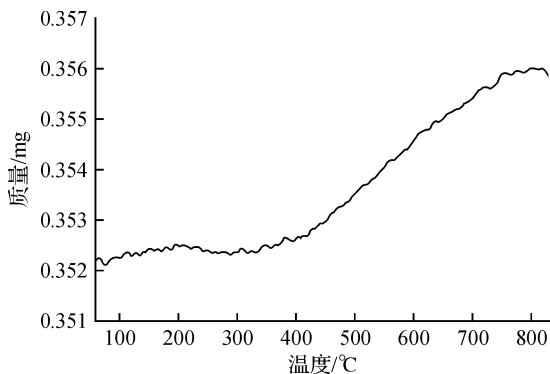


图 3 产物在空气中的热重曲线

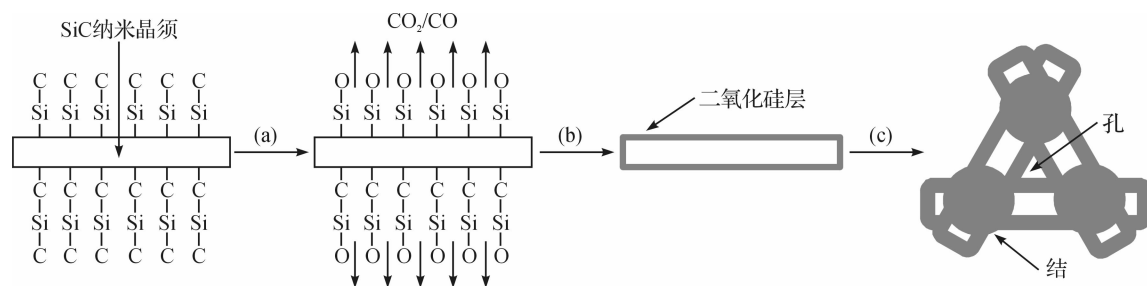


图 5 SiC 纳米晶须热氧化机理示意

3 结 论

采用高温碳热还原法制备了 SiC 纳米晶须。SiC 纳米晶须呈现多种形貌并存在颗粒物,在高温处理过程中,细的颗粒物在 900℃ 开始熔融,在 1 100℃ 时, SiC 纳米晶须表面出现熔融并粘连在一起。由于 SiC 在空气气氛中不断被氧化生成二氧化硅,使晶须表面形成一层二氧化硅,二氧化硅在高温下的熔融和流动使晶须表面积增大,在晶须相交部位形成结,从而改变 SiC 纳米晶须的形貌。

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(7): 56-58.
- [2] Zhang H F, Wang C M, Wang L S. Helical crystalline SiC/SiO₂ core-shell nanowires[J]. Nano Letters, 2002, 2(9): 941-944.
- [3] Wu R B, Wu L L, Yang G Y, et al. Fabrication and photoluminescence of bicrystalline SiC nanobelts[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(12): 3697-3701.
- [4] 宋祖伟, 李旭云, 赵 茹, 等. 催化剂对合成碳化硅晶须的影响[J]. 中国陶瓷, 2005, 41(2): 28-30.
- [5] Pan Z W, Lai H L, Frederick C K, et al. Oriented silicon carbide nanowires: synthesis and field emission properties[J]. Advanced Materials, 2000, 12(16): 1186-1190.
- [6] Seong H K, Choi H J, Lee S K, et al. Optical and electrical transport properties in silicon carbide nanowires[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(7): 1256-1258.
- [7] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes[J]. Science, 1997, 277: 1971-1973.
- [8] Bierman M J, Jin S. Potential applications of hierarchical branching nanowires in solar energy conversion[J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(10): 1005-1120.
- [9] 陶德良, 谢征芳, 何农跃. 碳化硅纳米管的制备及表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22(5): 945-948.
- [10] 郝雅娟, 靳国强, 郭向云. 碳热还原制备不同形貌的碳化硅纳米线[J]. 无机化学学报, 2006, 22(10): 1833-1837.
- [11] Shi W, Zheng Y, Peng H, et al. Laser ablation synthesis and optical characterization of silicon carbide nanowires[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(12): 3228-3230.
- [12] 吴旭峰, 凌一鸣. 电弧放电法制备 SiC 纳米丝的实验研究[J]. 真空科学与技术学报, 2005, 25(1): 30-32.
- [13] Takeda M, Imai Y, Ichikawa H, et al. Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation-curing process[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(6): 793-796.
- [14] Shimoo T, Okamura K, Ito M, et al. High-temperature stability of low-oxygen silicon carbide fiber heat-treated under different atmosphere[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(15): 3733-3739.
- [15] Shim H W, Kupperts J D, Huang H C. High-temperature stability of silicon carbide nanowires[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008, 8(8): 3999-4002.
- [16] Koumoto K, Takeda S, Pai C H, et al. High-resolution electron microscopy observations of stacking faults in β -SiC[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(10): 1985-1987.
- [17] Kim R, Qin W P, Wei G D, et al. Growth of SiO₂ hierarchical nanostructure on SiC nanowires using thermal decomposition of ethanol and titanium tetrachloride and its FTIR and PL property[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119(1): 309-310.
- [18] Ju Z C, Xing Z, Guo C L, et al. Sulfur-assisted approach for the low-temperature synthesis of β -SiC nanowires[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008(24): 3883-3888.

[19] Shimoo T, Takeuchi H, Okamura K. Thermal stability of polycarbosilane-derived silicon carbide fibers under reduced pressures[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(3): 566-570.

Synthesis and Thermal Stability of Silicon Carbide Nanowhiskers

SHI Qiang^{a,b}, CHEN Jian-jun^b, LIU Yi-jun^a

(Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Materials Engineering Center, Hangzhou 310018, China)

Abstract: SiC nanowhiskers are fabricated at 1550℃ via a carbothermal reduction method using silicon powders and graphite powders as raw materials. The XRD pattern and the field-emission scanning electron microscopy images show that the products are composed of 3C-SiC nanowhiskers and particles, and the nanowhiskers have lengths of 5~15 μm and diameters of 100~150 nm. Thermal gravimetric analysis shows that a gradual weight gain is observed above 400℃ and about 1% weight gain can be obtained at 800℃, suggesting that SiC is oxidized in air. The XRD of the products after oxidation at 1100℃ shows that SiC nanowhiskers are oxidized partly to form amorphous silica. The as-synthesized products are exposed at temperatures of 700℃, 900℃ and 1100℃ in air, and a pronounced morphology change occurs at 1100℃, the surface of SiC nanowhiskers melts and sticks together. High-temperature oxidation is the dominating reason for the morphology change.

Key words: silicon carbide; nanowhiskers; morphology; thermal stability

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 543 页)

Research and Application of Vector Control Strategy for Weft Feeder Motor System Based on dsPIC

ZHENG Zhou, HU Xu-dong

(The Provincial Key Laboratory of Modern Textile Equipment, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Motor control for weft feeder is the key of weft feeder's electrical control, the performance of the control system has a direct impact on the stability of the loom's weft tension. The characteristics of weft feeder's motor control system is analysed, the basic principles of vector control are introduced. Aiming to modern high-speed weft feeder, the program of weft feeder motor vector control is proposed. The dsPIC which is Microchip's new motor control IC is chosen as the main controller, the hardware design for weft feeder motor control system is achieved, the key modules in hardware system are described. The software is designed, and the flow chart of program is designed.

Key words: dsPIC; weft feeder motor; vector control

(责任编辑: 杨元兆)