

# 碳热还原法制备 SiC 纳米线及其结构表征

朱小燕<sup>a</sup>, 李培刚<sup>a</sup>, 王顺利<sup>a</sup>, 刘仁娟<sup>a</sup>, 陈建军<sup>b</sup>, 唐为华<sup>a</sup>

(浙江理工大学, a. 光电材料与器件中心; b. 材料工程中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 采用简单的碳热还原法, 以碳粉和 SiO<sub>2</sub> 微粉分别作为碳源和硅源, 在 1 550℃ 高温真空气氛箱式炉中制备 SiC 纳米线。并利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外(FTIR)等测试手段对反应产物进行组分、形貌和结构表征。研究表明: 产物为直线六棱柱形状的  $\beta$ -SiC 纳米线, 直径在 50~300 nm 之间, 纳米线内部含有较多的堆垛层错; 纳米线主要以气—固(VS)机制生长。

**关键词:** 碳化硅; 纳米线; 碳热还原; 气—固机制

**中图分类号:** O4-33; O4-44 **文献标识码:** A

## 0 引 言

一维纳米材料因具有本征的物理性质并结合纳米尺寸效应而产生一些特殊性能, 日益受到研究者的关注。SiC 纳米线既具有 SiC 块材的高熔点、高强度、高热导率、低热膨胀系数和良好的化学稳定性, 又具有一维宽禁带半导体特殊的光学及电学特性, 使其在高温、高频、大功率的半导体器件及纳米尺度的电子光电子领域具有巨大的潜在应用价值<sup>[1]</sup>。

制备 SiC 纳米线的方法很多, 主要包括激光法、电弧放电法、化学气相沉积法、碳热还原法、碳纳米管(CNTs)模板限域法、溶胶—凝胶法等。在这些方法中, 有催化剂参与的制备 SiC 纳米晶须一般遵循气—液—固(VLS)生长机制, 而无催化剂参与的则一般遵循气—固(VS)生长机制。Baek 等<sup>[2]</sup>用直接加热法合成 SiC 纳米线。Ye 等<sup>[3]</sup>以纳米碳纤维为模板制备了 SiC 纳米线。Zhou 等<sup>[4]</sup>采用 SiO 与碳纤维反应制备了 SiC 纳米线。吴旭峰等<sup>[5]</sup>采用电弧放电法制备了 SiC 纳米线。大部分前人的工作都是在有催化剂参与的情况下, 通过气—液—固(VLS)生长机制制备 SiC 纳米线, 此机制合成的

SiC 纳米线中含有少量的催化剂微球和原料等杂质。笔者制备的 SiC 纳米线未使用催化剂, 杂质少, 合成的 SiC 纳米线较长且纯度较高。

采用简单的碳热还原法, 以碳粉和 SiO<sub>2</sub> 粉末分别作为碳源和硅源, 在高温真空气氛炉中制备 SiC 纳米线, 然后通过多种手段表征合成产物, 并探讨产物的生长机制。本实验制备 SiC 纳米线的合成工艺简单, 成本低廉, 并且未使用催化剂, 因此制备的 SiC 纳米线纯度较高。

## 1 实 验

实验原材料为碳粉(纯度 99.9%, 中国齐鲁石化公司生产); SiO<sub>2</sub> 微粉(纯度 99.8%, 中国医药上海化学试剂有限公司生产)和氩气(纯度 99.9%, 杭州特种气体有限公司生产)。首先按一定配比称量碳粉和 SiO<sub>2</sub> 微粉, 将两种粉末置于玛瑙研钵中, 研磨, 混合均匀, 再将混合均匀的粉末转移至石墨坩埚中, 并盖上盖子, 将石墨坩埚置于高温真空气氛炉(SMX-40 B, 上海尚群电子科技有限公司制造)中, 然后抽真空至 10 132.5 Pa, 充入氩气, 再抽真空至 10 132.5 Pa 和充入氩气, 循环 3~4 次, 设置程序控

温步骤,加热升温反应,8 h 内加热到 1 550℃并保温 5 h,之后自然降温至室温,整个过程都是在氩气保护下进行的。本文样品表征采用 Bruker D8 Discover 型 X-射线粉末衍射仪(XRD,Cu K $\alpha$  源, $\lambda=1.5406\text{ \AA}$ )表征产物的晶体结构,详细参数如下:采用  $\theta$ - $2\theta$  扫描方式,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描速度为  $0.02^\circ/\text{s}$ ,扫描范围  $2\theta$  为  $15\sim80^\circ$ ;采用 JSM-5610 LV 型扫描电镜(SEM)表征产物的形貌;采用 JEOL 2010 F 型透射电子显微镜(TEM)进一步表征产物的微结构和生长方向;采用 Bruker IFS66 型傅里叶变换红外光谱仪对 SiC 薄膜样品的 FTIR 吸收光谱进行测试,波数范围为  $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。本实验高温反应过程中某些物质(如 CO, SiO 等)呈气态,因此要求盖上石墨坩埚盖子,否则,这些物质将挥发出去而得不到 SiC 纳米线,同时石墨坩埚盖子作为 SiC 纳米线的生长基底,用于收集 SiC 纳米线产物。

2 结果和讨论

2.1 XRD 表征

收集获得的 SiC 纳米线产物为灰绿色,其 XRD 衍射峰如图 1 所示。由图 1 可知,在  $2\theta$  值分别为  $35.59^\circ$ 、 $41.38^\circ$ 、 $59.97^\circ$ 、 $71.77^\circ$ 、 $75.49^\circ$  出现衍射峰,分别对应  $\beta$ -SiC 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 的晶面衍射峰,与 XRD 标准 PDF 卡片库中  $\beta$ -SiC (JCPDS no. 29-1129)相匹配,属于 F-43 m 空间群,指标化结果获得晶格常数  $a=4.359\text{ \AA}$ 。 $2\theta$  值为  $33.74^\circ$  所对应的小衍射峰是由于原子层错排形成的堆垛层错(stacking faults, SF)引起的超结构衍射峰<sup>[6]</sup>。另外,产物的 XRD 图谱中未出现碳粉和 SiO<sub>2</sub> 微粉的衍射峰,由此可以说明,产物基本上是 SiC 相,无其它相,而其它方法制备的 SiC 纳米线不是含有催化剂就是含有碳粉、硅粉或 SiO<sub>2</sub> 微粉等杂

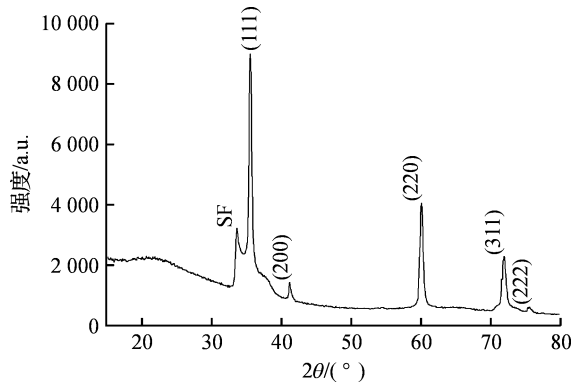


图1 SiC 纳米线的 XRD 图

质相,因此,本实验制备 SiC 纳米线所采用的方法优于其它的方法。

2.2 SEM 表征

图 2 为 SiC 纳米线的 SEM 图谱。由图 2(a)中可以看出 SiC 纳米线的微观形貌特征,其具有细丝状形貌,由于视野所限没有看到整根纳米线的起始与末端,但是可以推测出纳米线最长能够达到几百微米,是超长型 SiC 纳米线。而以碳粉和硅粉为碳源和硅源的碳热还原法制备的 SiC 纳米线,其长度只有几十微米,直径只有几十纳米,若使用催化剂,则纳米线的顶端有微球,这种微球是催化剂先高温熔化后低温凝固而成的,另外,纳米线之间还存在许多含 C、Si 或 SiO<sub>2</sub> 的微球<sup>[7-8]</sup>。图 2(b)、(c)、(d)是不同放大倍数的纳米线的 SEM 照片,由图 2(b)和 (c)可以看出, SiC 纳米线的直径大小沿纳米线生长的轴线方向有小范围的无规律波动。图 2(d)是进一步放大观察单根 SiC 纳米线的形貌图,可以看出, SiC 纳米线呈典型的直线六棱柱状,纳米线的直径在 50~300 nm 之间。平行于棱柱轴线的六个外围表面,都是由层状的微小台阶组成的。

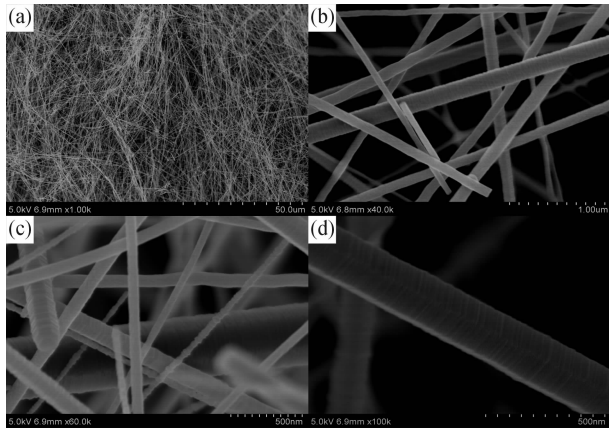


图2 SiC 纳米线的 SEM 图谱

2.3 TEM 表征

将 SiC 纳米线在无水乙醇中超声分散后滴在铜网上,在透射电镜(TEM)下观察和分析纳米线的微结构。图 3 是 SiC 纳米线的透射电镜照片以及高分辨透射电镜照片和选区电子衍射花样。图 3(a)右上角的电子衍射花样,表明生成的纳米线是  $\beta$ -SiC,结晶较好;且(111)面的法线与 SiC 纳米线长度方向一致,表明 SiC 纳米线沿  $\langle 111 \rangle$  方向生长。从图 3(b)中测量得到原子的面间距为 0.25 nm,与 XRD 计算结果和报道的  $\beta$ -SiC 的(111)面的面间距亦相符;另外,还可看出, SiC 纳米线的表面有非晶态包覆层,此包覆层是 SiC 表面被氧化后形成的比较薄的 SiO<sub>2</sub> 薄层。

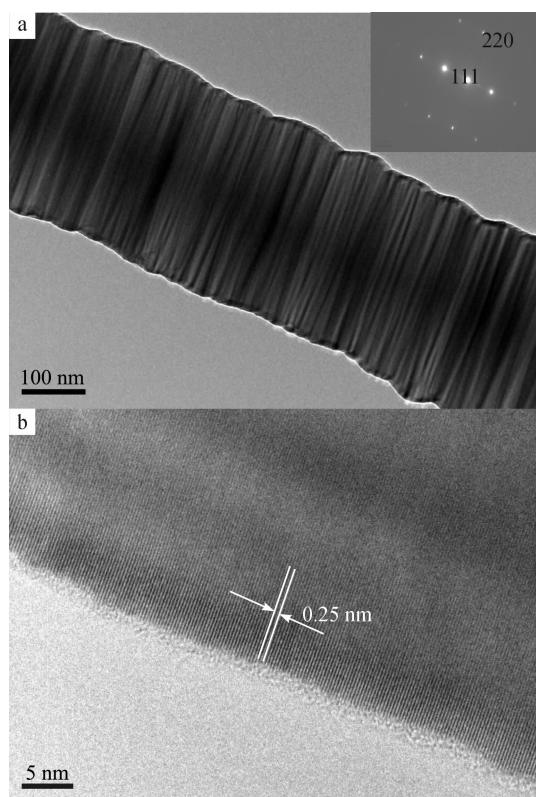


图 3 SiC 纳米线的 TEM 照片

## 2.4 FTIR 表征

图 4 为 SiC 纳米线的红外光谱图。由图 4 可知,以  $807.43\text{ cm}^{-1}$  为中心处有一强吸收峰,对应于  $\beta$ -SiC 中 Si-C 键伸缩振动横向光学声子模(TO)<sup>[9]</sup>。 $663.72\text{ cm}^{-1}$  特征吸收峰对应于非晶 SiC 的 Si-C 键的伸缩振动纵向光学声子模(LO)。位于  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  至  $1\,200\text{ cm}^{-1}$  之间低强度的宽峰是少量非晶  $\text{SiO}_2$  的 Si-O-Si 特征吸收峰(对应图中  $1\,100\text{ cm}^{-1}$  附近)。非晶  $\text{SiO}_2$  来源于 SiC 纳米线表面被氧化的薄层(见高分辨透射电镜图 3(b))。图 4 中并没有出现碳粉的吸收峰,可认为该纳米线是由 SiC 构成的,纳米线中不存在碳粉等杂质。由 XRD 及 FTIR 两种分析手段表明制得的 SiC 纳米线纯度较高。

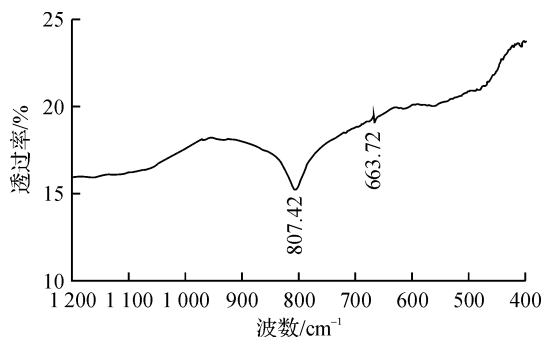
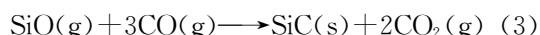


图 4 SiC 纳米线的红外光谱图

## 2.5 SiC 纳米线的生长机制

SiC 纳米线的生长机制主要有气—液—固(VLS)、气—固(VS)等生长机制<sup>[10]</sup>。若制备 SiC 纳米线过程中使用催化剂,因为催化剂先经历高温熔化、气化后低温凝固,整个反应过程中存在气态、固态和液态三种状态,因此含催化剂参与反应的 SiC 纳米线的生长机制称为气—液—固(VLS)生长机制。若制备 SiC 纳米线过程中未使用催化剂,则部分原料直接高温气化(例如,  $\text{SiO}_2$  固体粉末直接高温气化成  $\text{SiO}$  气体)与其它固态原料反应生成 SiC 纳米线,因为在整个过程中只存在气态和固态,因此,此方法制备 SiC 纳米线的生长机制称为气—固(VS)生长机制。当炉内温度达到  $1\,550^\circ\text{C}$  时,碳粉与  $\text{SiO}_2$  微粉发生碳热还原法反应合成 SiC 纳米线,此过程中包含的化学反应<sup>[11]</sup>可以用如下化学反应式来表达。



在反应式(1)~(5)中,g 和 s 分别代表物质的气和固两种状态。反应式(1)产生的 SiO 与碳粉或 CO 气体通过反应式(2)或(3)生成 SiC 晶核,然后晶核以外延生长方式在晶核周围聚集,并且沿着 SiC 的  $\langle 111 \rangle$  方向择优取向生长成为较长的纳米线。其中反应式(2)是气体 SiO 与固体碳粉之间的反应,是以碳粉颗粒为核的气—固反应,是生成 SiC 纳米线的主要反应;反应式(3)是气体 SiO 与 CO 之间的气—气反应,是生成 SiC 晶须的主要反应;反应式(4)是碳粉和箱式炉中少量的  $\text{O}_2$  反应生成 CO;反应式(5)是碳粉和  $\text{CO}_2$  反应生成 CO。

从反应式(1)~(5)可以看出,CO 气体既是生成物也是反应物,在整个反应过程中是不可或缺的,使 SiC 晶须和纳米线生成反应持续下去,类似于催化剂的作用,使得反应周而复始地进行。在 CO 的作用下使得 SiC 纳米线沿着一个固定的轴向不断生长,最终形成相对较长的纳米线。由于这种气相生长的优势使得制得的 SiC 纳米线不会含有其他方法合成出 SiC 纳米线中常含有的碳粉、硅粉、 $\text{SiO}_2$  微粉、无定型碳等杂质,又因为很多其他合成方法使用到二茂铁或其它类型的催化剂,制备出的 SiC 纳米线的顶端都有含催化剂的微球,很难制备出高纯的 SiC 纳米线,由此说明本实验所采用的方法优于很

多其他 SiC 纳米线的合成方法。

### 3 结 论

采用简单的碳热还原法,以碳粉和  $\text{SiO}_2$  粉末分别作为碳源和硅源,在高温真空气氛炉中制备了直线六棱柱状  $\beta$ -SiC 纳米线。纳米线的直径在 50~300 nm 之间,长度达到几百微米,内部含有较多的堆垛层错,且产物的纯度比较高。纳米线的生长方向是  $\langle 111 \rangle$  方向。合成的纳米线主要是以 VS 机制生长。

#### 参考文献:

- [1] Dai H J, Wong E W, Lu Y Z, et al. Synthesis and characterization of carbide nanorods [J]. *Nature*, 1995, 375: 769-772.
- [2] Baek Y, Yong H R, Kijung Y. Structural characterization of  $\beta$ -SiC nanowires synthesized by direct heating method [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2006, 26: 805-808.
- [3] Ye H H, Titchenal N, Cogotsi Y, et al. SiC nanowires synthesized from electrospun nanofiber templates [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17: 1531-1535.
- [4] Zhou W M, Yang B, Yang Z X, et al. Largescale synthesis and characterization of SiC nanowires by high-frequency

- quency induction heating[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 5143-5148.
- [5] 吴旭峰,凌一鸣. 电弧放电法制备 SiC 纳米线的实验研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2005, 25: 30-32.
- [6] Wang S. Characterization of defect structures in SiC single crystals using synchrotron X-ray topography [J]. *Materials Research Society*, 1994, 307: 249-255.
- [7] Li G Y, Li X D, Chen Z D, et al. Large areas of centimeters-long SiC nanowires synthesized by pyrolysis of a polymer precursor by a CVD route[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 17655-17660.
- [8] Jian W, Ke Z L, He J L, et al. Growth and morphology of one-dimensional SiC nanostructures without catalyst assistant[J]. *Materials chemistry and Physics*, 2006, 95: 140-144.
- [9] Xi G C, Peng Y Y, Wan S M, et al. Lithium-assisted synthesis and characterization of crystalline 3C-SiC nanobelts[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 20102-20104.
- [10] 管英富,郭梦雄. 碳化硅晶须合成的催化剂熔球机理研究[J]. *人工晶体学报*, 1998, 27(2): 167-172.
- [11] Cheysanthou A, Griveson P, Jha A. Formation of silicon carbide whiskers and their microstructure [J]. *J Mater Sci*, 1991, 26(10): 3463-3476.

## Synthesis and Characterization of SiC Nanowires Using Carbon-Thermal Reduction

ZHU Xiao-yan<sup>a</sup>, LI Pei-gang<sup>a</sup>, WANG Shun-li<sup>a</sup>, LIU Ren-juan<sup>a</sup>, CHEN Jian-jun<sup>b</sup>, TANG Wei-hua<sup>a</sup>

(Zhejiang Sci-Tech University, a. Center for Optoelectronics Materials and Devices;

b. Center for Material Engineering, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** SiC nanowires are synthesized via the reaction between carbon powder and silicon dioxide powder by a simple carbon-thermal reduction in high-temperature vacuum furnace at 1550 °C. X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) are employed to characterize the obtained product. The  $\beta$ -SiC nanowires experience a beeline hexagonal section and diameters in the range of 50~300 nm. A high stacking faults density exists in the nanowires. The growth mechanism of the nanowires is considered to involve a vapor-solid (VS) process.

**Key words:** silicon carbon; nanowires; carbon-thermal reduction; vapor-solid (VS) mechanism

(责任编辑: 马春晓)