

泡沫碳化硅中碳化硅纳米线的原位生长及结构表征^{*}

In Situ Growth of SiC Nanowires in SiC Foam and Its Microstructure

国防科学技术大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室 高世涛 余金山 周新贵 张长瑞

[摘要] 利用蛋白质发泡法制备泡沫 SiC 陶瓷,以聚碳硅烷(PCS)为先驱体,采用化学气相沉积(CVD)工艺在泡沫 SiC 中原位生长出大量 SiC 纳米线。使用 X 射线衍射仪,扫描电子显微镜和透射电子显微镜对纳米线的物相组成和微观形貌进行表征。结果表明,纳米线直径为 100~200nm,长度达到数百微米,均匀分布在泡沫 SiC 的气孔中,纳米线由沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的 β -SiC 晶体组成,在纳米线顶端未发现球状催化剂存在,表明其生长机理主要为气-固(VS)生长机理。

关键词: 碳化硅 纳米线 泡沫陶瓷 生长机理

[ABSTRACT] Proteins are used as foaming agents and curing agents to fabricate SiC foam and large areas of SiC nanowires are synthesized in the SiC foam by chemical vapor deposition method. Polycarbosilane is used as the precursor. The morphology, microstructure and composition of the prepared SiC nanowires were characterized by XRD, SEM and TEM. The results show that the nanowires exist in the channels of the foam body with diameters in the range of 100~200 nanometers and length of hundreds micrometers, and are composed of a single-crystal β -SiC structure with the $\langle 111 \rangle$ growth direction. A vapor-solid mechanism process is discussed as a possible growth mechanism of the β -SiC nanowires.

Keywords: SiC Nanowire Foam ceramic Growth mechanism

SiC 纳米线是一种性能优良的一维陶瓷材料,具有良好的高温稳定性,其屈服强度高达 53.4GPa,弹性模量达到 610~660GPa^[1],同时其具有宽带隙、高临界击穿电压、高热导率、高载流子漂移速率等性能特点,在纳米增强材料、接触反应材料、纳米电子器件、纳米光电子器件、静电发射装置等领域的应用潜力巨大。目前已开发出多种 SiC 纳米线的制备方法,如电弧放电法、化学气相沉积法、氧化物辅助生长法和模板法等^[2-8]。

近年来,在泡沫 SiC 陶瓷内原位生长 SiC 纳米线成

为 SiC 纳米线研究的一个新方向。SiC 纳米线的引入不仅可以进一步提高泡沫 SiC 陶瓷的表面积,同时可以改善泡沫陶瓷的力学性能,因此,生长有 SiC 纳米线的 SiC 泡沫陶瓷在催化剂载体材料和纳米增强复合材料中拥有广阔的应用前景。Yoon 等人^[9]利用冷冻干燥法制备泡沫 SiC 陶瓷,并在 1400℃原位生长 SiC 纳米线,结果表明,生长有 SiC 纳米线的泡沫 SiC 陶瓷的耐压强度得到显著提高。Zhu 等人^[6]以热压工艺制备出泡沫 SiC 陶瓷,并采用 CVD 法在泡沫 SiC 内部成功生长出 SiC 纳米线。

本文采用蛋白质发泡法^[10]制备泡沫 SiC 陶瓷,在此基础上,以 PCS 为 SiC 先驱体,采用 CVD 法在泡沫 SiC 陶瓷中原位生长出大量 SiC 纳米线,对 SiC 纳米线的物相组成以及微观形貌进行了分析,并探讨了 SiC 纳米线的生长机理。

1 材料的制备

制备泡沫 SiC 的原材料为 SiC 粉末(纯度 99.9%,粒度 0.4 μm)和动物蛋白粉(纯度 99%)。SiC 先驱体 PCS 由国防科学技术大学生产,将 PCS 与二甲苯配置成质量比为 1:1 的先驱体溶液备用。

本文采用蛋白质发泡法制备泡沫 SiC。将 SiC 粉末与蒸馏水按 2:3 的质量比混合球磨均匀后,加入一定质量蛋白粉球磨发泡 2h。将发泡后的浆料置于模具中干燥固化,经高温烧结得到泡沫 SiC。使用配置好的先驱体溶液对泡沫 SiC 进行真空浸渍,干燥固化后置于管式烧结炉中,在 N_2 保护下升温至 1300℃并保温 2h,原位生长 SiC 纳米线。

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV 型和 S-4800 型)观察泡沫 SiC 中 SiC 纳米线的形貌和分布情况,采用 X 射线衍射仪(XRD, RA-HF18)对纳米线进行物相分析,采用透射电子显微镜(TEM, JEOL-200)观察纳米线的晶体结构。

2 结果与讨论

2.1 泡沫 SiC 中纳米线的显微形貌

表 1 为本文制备的泡沫 SiC 陶瓷的基本性质,可以看出,泡沫 SiC 具有较小的密度和较大的开孔率,可

^{*} 国家自然科学基金项目(51372274),湖南省高校科技创新团队支持计划,陶瓷纤维与复合材料国防科技大学创新群体计划资助。

表1 泡沫SiC的基本性质

材料	密度 / $g \cdot m^{-3}$	开孔率 /%	孔尺寸 / μm
SiC 泡沫	0.491	79.4	400~600

以实现先驱体溶液对泡沫 SiC 的充分浸渍。

图 1 为经原位生长后,泡沫 SiC 中 SiC 纳米线的微观形貌,可以发现,在泡沫 SiC 的表面(图 1 (a))和内部气孔(图 1 (b))中同时生长出大量的纳米线,浓密的纳米线相互交织并形成絮状物质(图 1 (c)),均匀分布填充在泡沫 SiC 中。如图 1 (d)所示,纳米线的直径分布在 100~200nm,直径沿纳米线轴向几乎没有变化,纳米线长度达到数百微米,长径比高达 1×10^3 以上。

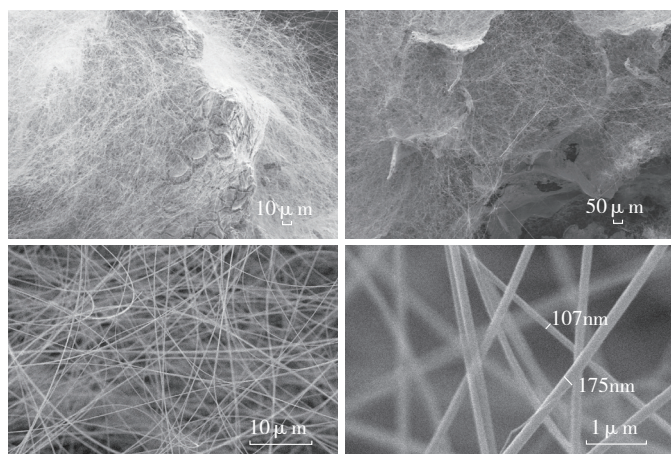


图1 泡沫SiC中SiC纳米线的微观形貌

Fig.1 SEM micrographs of SiC nanowires in the SiC foam

2.2 纳米线的物相组成和晶体结构

分离提取泡沫 SiC 中的纳米线,对其物相组成进行分析,从图 2 的 XRD 谱图可以看出所得纳米线物相组成主要为立方 SiC 相,即 β -SiC (JCPDS Card No. 73-1665)。由于从泡沫 SiC 中分离提取纳米线制备 XRD 测试样品的难度较大,造成 XRD 谱图中背低噪音相对较大。

图 3 是 SiC 纳米线的透射电子显微镜照片。图 3

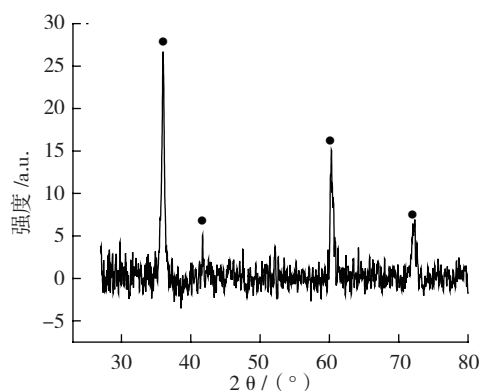


图2 SiC纳米线的XRD谱图

Fig.2 XRD pattern of the SiC nanowires

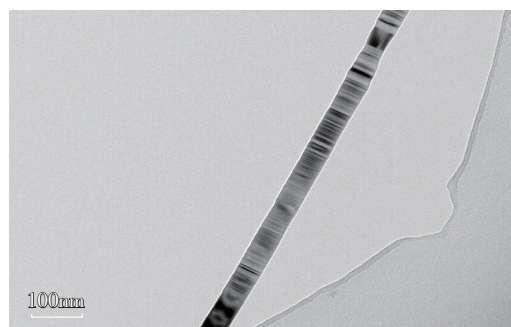
(a)中可以看到, SiC 纳米线的直径沿纳米线轴向无太大变化,并且在纳米线中存在大量的横向条纹,这是 β -SiC 纳米线在生长过程中原子不规律堆积产生的堆积层错。图 3 (b)中可以清晰看到与纳米线径向平行排布的晶面条纹,经测量晶面条纹间距为 0.25nm,与 β -SiC 的(1 1 1)晶面间距一致,说明本文中纳米线是沿 β -SiC 晶体的 $\langle 1 1 1 \rangle$ 方向生长,这与众多原位生长 β -SiC 纳米线的报道一致^[11-12]。

2.3 SiC 纳米线的生长机理

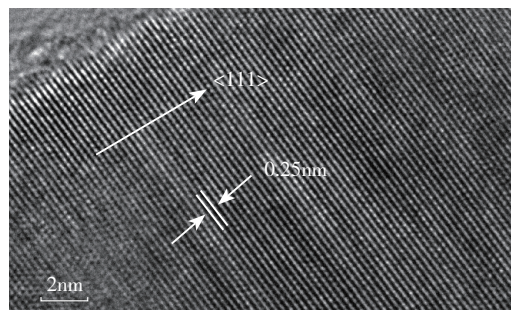
目前已提出了气-液-固(VLS),气-固(VS)和固-液-固(SLS)等用于解释 β -SiC 纳米线的生长机理。本文中,并未在 SiC 纳米线的顶端发现任何催化剂颗粒的存在,因此 VLS 和 SLS 机理不适合解释本试验 SiC 纳米线的生长。

VS 机理可以用来解释本文 SiC 纳米线的原位生长过程。PCS 是一种主链由 Si-C 键构成的 SiC 陶瓷先驱体。根据 PCS 的分解过程,其在高温下主链重排形成 SiC 微晶,同时产生大量含有 Si 和 C 的小分子硅烷气体。当硅烷气体浓度达到过饱和后,将以 SiC 微晶为晶核反应沉积形成 SiC 晶体。晶体优先取向在表面能较低的晶面生长, β -SiC 晶体(1 1 1)晶面具有最低的表面能, SiC 晶体将沿 β -SiC 的 $\langle 1 1 1 \rangle$ 晶向生长,最终形成 β -SiC 纳米线。

本文中能够得到大量 SiC 纳米线的重要原因是泡沫 SiC 所具有的疏松多孔结构。硅烷气体的过饱和是



(a) TEM



(b) HRTEM

图3 SiC纳米线的TEM和HRTEM图像

Fig.3 TEM and HRTEM images of SiC nanowires

SiC 纳米线生长的动力,而泡沫的多孔结构,可以有效吸附 PCS 裂解产生的小分子硅烷气体,在泡沫气孔内形成局部高浓度的硅烷分子,有利于 SiC 纳米线的持续生长。这与文献报道中在活性炭表面原位生长出超长 SiC 纳米线的原因相似^[13-14]。

3 结论

采用 CVD 工艺在泡沫 SiC 中原位生长了大量 β -SiC 纳米线,纳米线在泡沫内部和表面分布均匀,直径为 100~200nm,长度达到上百微米,具有较大的长径比。纳米线由沿晶体 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的 β -SiC 晶体构成,晶体中存在大量的堆垛层错。VS 机理用以解释 SiC 纳米线的原位生长过程,泡沫 SiC 的疏松多孔结构是造成本文 SiC 纳米线能够大量制备的重要原因。

参考文献

[1] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Science,1997(277): 1971.
 [2] Zhou X T, Wang N, Lee C S, et al. Growth and emission properties of β -SiC nanorods. Materials Science and Engineering A, 2000(286): 119-121.
 [3] Li G Y, Li X D, Wang H, et al. Ultra long SiC nanowires with fluctuating diameters synthesized in a polymer pyrolysis CVD route. Solid State Sciences, 2009(11): 2167 - 2172.
 [4] Yao Y, Lee S T, Li F H. Direct synthesis of 2H-SiC nanowhiskers. Chemical Physics Letters, 2003(381): 628-630.
 [5] Han W Q, Fan S S, Li Q Q, et al. Continuous synthesis and characterization of silicon carbide nanorods. Chemical Physics Letters, 1997(265): 374-377.
 [6] Zhu S M, Xi H A, Li Q, et al. In Situ Growth of β -SiC Nanowires in Porous SiC Ceramics. Journal, 2005, 88(9): 2619-2621.
 [7] Yang W, Araki H, Tang C C, et al. Single-crystal SiC nanowires with a thin carbon coating for stronger and tougher ceramic composites. Advanced Materials, 2005(17): 1519-1523.
 [8] Yang W, Araki H, Thaveethavorn S, et al. In situ synthesis and characterization of pure SiC nanowires on silicon wafer. Applied Surface Science, 2005(241): 236 - 240.
 [9] Yoon B H, Park C S, Kim H E, et al. In Situ Synthesis of Porous Silicon Carbide (SiC) Ceramics Decorated with SiC Nanowires. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(12): 3759 - 3766.
 [10] He X, Zhou X G, Su B. 3D interconnective porous alumina ceramics via direct protein foaming. Materials Letters, 2009(63): 830 - 832.
 [11] Yang W, Araki H, Hu Q L, et al. In situ growth of SiC nanowires on RS-SiC substrate(s). Journal of Crystal Growth, 2004(264):278 - 283.
 [12] Chen J J, Pan Y, Wu R B. Growth mechanism of twinned SiC nanowires synthesized by a simple thermal evaporation method. Physica E, 2010(42):2335 - 2340.
 [13] Li G Y, Li X D, Wang H, et al. SiC nanowires grown on activated carbon in a polymer pyrolysis route. Materials Science and Engineering B, 2010(166): 108-112.
 [14] Yao X M, Tan S H, Huang Z R, et al. Growth mechanism of β -SiC nanowires in SiC reticulated porous ceramics. Ceramics International, 2007 (33): 901 - 904.

(责编 小城)

(上接第 121 页)

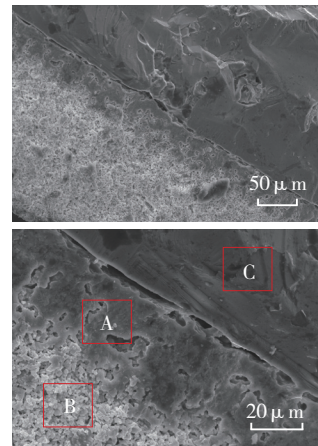


图7 BSAS涂层的微观形貌

Fig.7 Microstructures of the BSAS coatings

表3 涂层的元素分析

原子百分比 /%	Ba	Sr	Al	Si	C	O
A	3.80	1.98	7.66	27.79	23.06	35.86
B	4.67	2.60	13.03	14.63	2.06	62.91
C	—	—	—	47.36	42.11	10.53

BSAS 涂层可在 1300℃、大气环境下保持均匀无开裂,与基体结合紧密,可以基本满足现阶段国内航空用 SiC 陶瓷基复合材料抗氧化的要求。

参考文献

[1] 张红松,王富耻,马壮,等. 等离子涂层孔隙研究进展. 材料导报,2006,20(7):16-18.
 [2] 江志强,席守谋,李华伦,等. 等离子喷涂陶瓷涂层封孔处理的现状与展望. 兵器材料科学与工程,1999,22(3):56-60.
 [3] 阎端,马世宁,吴行. 耐高温涂层封孔剂的制备研究. 中国表面工程,2003(1):13-19.
 [4] 许越,李英杰,吕祖舜,等. Sol-Gel 法制备耐蚀涂层的技术及应用. 材料科学与工艺,2005,13(2):200-204.
 [5] 于汉功. 超音速电弧喷涂技术. 北京:国防工业出版社,1999.58-63.
 [6] 于惠博,孙宏飞,武彬,等. 降低涂层孔隙率的研究进展[J]. 材料导报,2007,21(1):68-71.
 [7] Lee K N. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics. Surf Coat Technol, 2000,133/134:1-7.
 [8] Lee K N, Dennis S F. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS. High-Temperature Water Vapor Effects,2002, 86(8):1299-1306.
 [9] Lee K N, Dennis S F, Narottam P B. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 2005,25: 1705-1715.

(责编 亿霖)