

多重气固反应制备一维 SiC 纳米线*

李甲林 唐元洪[†] 李小祥 李晓川

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 以硅片、石墨和 SiO₂ 粉末为原料, 通过多重气固反应成功地制备出一维 SiC 纳米线. X 射线衍射仪分析表明生成产物为立方结构的 β-SiC. 利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察, 该一维 SiC 纳米线的直径为 30~50nm, 长度可达几十甚至上百微米, 为沿[111]方向生长的单晶 β-SiC 纳米线. 根据多次对比实验的结果, 由多重气固(VS)反应提出了该方法制备 SiC 纳米线的生长机理.

关键词: SiC 纳米线; 多重气固反应; 生长机理

EEACC: 0510

中图分类号: TN305. 05

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)09-1786-04

1 引言

作为一种常用的宽带隙半导体材料, SiC 以其饱和电子漂移速度大, 临界雪崩击穿电场高和热导高等特点, 被广泛的应用于高温、高频、大功率、光电子和抗辐射器件等领域^[1], 研究表明, 与 SiC 体材料相比, SiC 纳米结构具有较强的量子尺寸效应, 其光学及场发射性能更为优越. 作为一种主要的 SiC 纳米材料, 一维 SiC 纳米线由于具有优越的力学、热学、电学性能和高的物理、化学稳定性、热导率、临界击穿电场、电子饱和迁移率等特性, 在高密度集成电子器件等方面具有巨大的应用潜力, 也可作为塑料、金属和陶瓷等复合材料的增强相^[2], 它的制备技术在前人的努力下亦有了显著的进展.

目前制备一维 SiC 纳米线的方法主要有碳纳米管模板生长法^[1,3]、高频感应热法^[4]、直接加热法^[5]和化学气相沉积法^[6,7]等几种常规的方法. 然而这几种常规的方法, 反应条件较为苛刻, 实验步骤繁琐. 尽管模板法需要的反应温度较低, 但产物的长度和直径都会受到模板限制. 近来, 有研究者利用固液固生长机制, 以硅同时作为衬底和硅源, 得到了 SiC 纳米线^[8-9]. 但这一反应仍然需要 Fe, Ni 或 NiO 等作为催化剂, 导致产物纯度降低, 应用受到极大限制. 作者利用多重气固反应机制, 于高温管式炉中制备出了立方结构的 SiC 纳米线, 该方法不添加任何催化剂, 较常规方法操作简单, 可重复性好. 采用扫描电子显微镜和高分辨透射电子显微镜观察了所得 SiC 纳米线的形貌, 利用 X 射线衍射仪分析了产物的成分组成, 并对 SiC 纳米线的生长机理做出推测与讨论.

2 实验

实验采用的设备是由洛阳市永泰实验电炉厂生产

的 KSS-1600°C 高温节能管式炉, 使用的原料是由 Alfa 公司提供的纯度为 99.5%, 粒径为 15nm 的 SiO₂ 粉末, 合肥明宇科技有限公司提供的单面抛光 p 型单晶硅片以及石墨粉末. 将 SiO₂ 与石墨按 1:4 的质量比混合, 取一定量的混合粉末覆盖在装在瓷舟中的硅片(切割为 15mm×15mm, 表面已清洗处理)上. 将瓷舟放入管式炉, 密封后, 抽真空使管内真空度达到 -0.1MP, 再以 50sccm 的速率通入氢氩混合保护气(H₂ 含量 9%). 管内恢复常压后, 管式炉开始以 400°C/h 的速度加热至 1200°C 后保温 3h, 接着以同样速度降温至 600°C 后, 关闭保护气, 最后自然冷却至室温. 反应完成后, 可在硅片上收集到灰白色粉末, 制备试样后利用 JEOL JSM-6700F 场发射扫描电镜(SEM), JEOL JEM-3010 高分辨透射电镜(HRTEM), Siemens-D5000X 射线粉末衍射仪(XRD)等进行测试. 除此, 硅片表面生成了一层致密的灰白色薄膜状物, 可直接喷金后在扫描电子显微镜下进行观察.

3 结果与讨论

图 1 为硅片上致密灰白色产物的 SEM 照片. 图 1(a) 是 5000 倍下的形貌像, 可以看出, 反应生成了大量的纳米线. 这些纳米线尺寸分布均匀, 长度可以达到几十甚至上百微米. 图 1(b) 是 30000 倍下的形貌像, 从图中可以清晰地看到, 大多数纳米线的直径分布在 30~50nm, 表面比较光滑, 且并未观察到任何颗粒, 反应较为完全.

图 2 为从硅片上收集的灰白色粉末的 SEM 照片(6000 倍). 从照片中观察到, 反应生成了与图 1 相似的线, 直径均匀且长度达到数微米. 不同的是, 样品中含有较多的颗粒状物, 疑为未反应完的石墨和 SiO₂ 粉末. 在 Du 等人^[10]的实验中, 同样采用单晶硅片为衬底, 以石

* 教育部新世纪优秀人才基金资助项目(批准号:NCET-04-0773)

[†] 通信作者. Email: yhtang@hun. cn

2008-03-03 收到, 2008-04-07 定稿

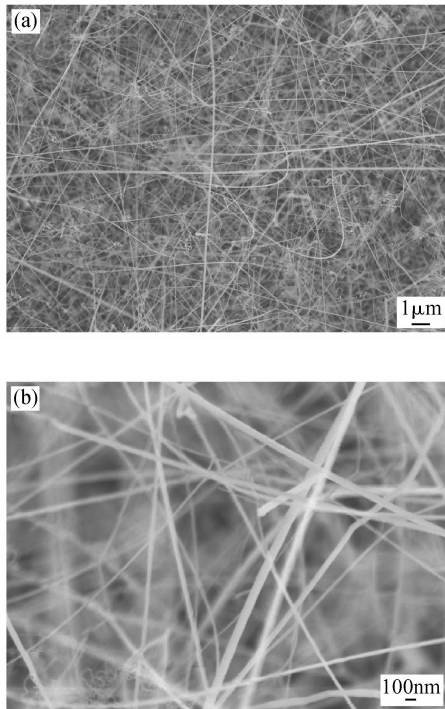


图 1 硅片上纳米线的 SEM 照片 (a) 5000 倍; (b) 30000 倍
Fig.1 Typical SEM images of nanowires on Si chips (a) 5000 times; (b) 30000 times

墨为碳源,但并未加入 SiO_2 ,在 1300°C 下于 CVD 炉内制得了 SiC 纳米线,产物的形貌与图 1 非常相似,但是直径较小,大致为 $10\sim 30\text{nm}$,由于他们使用 Al_2O_3 坩埚倒置于硅衬底上方作为反应的又一沉积基底,在很大程度上避免了残留反应物的干扰,因而未观测到如图 2 中的颗粒状物.

由于硅片表面生成的致密灰白色薄膜(图 1 所示)对应的产物产量较少,因而只能收集图 2 对应的灰白色粉末进行 XRD 分析,得到的图谱如图 3 所示.通过对比计算,表明实验得到的产物为立方结构的 $\beta\text{-SiC}$ (JCPDS card No. :29-1129). 可以看到, (111), (200), (220), (311)等几个晶面与 $\beta\text{-SiC}$ 符合得很好. 同时,还可以从图谱上观察到较强的碳峰,和一些弥散的小峰,经计算它们大多数来自 SiO_2 粉末. 证实了图 2 中观察到的颗粒,确实为未反应完全的石墨和 SiO_2 粉末. 这一结果与 Fu 等人^[7]采用 C/C 复合材料为衬底,得到 SiC

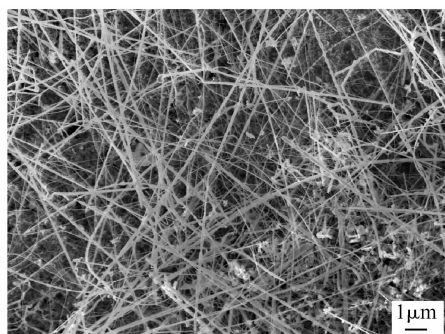


图 2 灰白色粉末的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of the grey powder

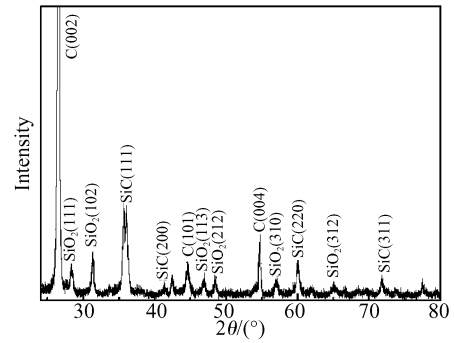


图 3 灰白色粉末的 XRD 图谱
Fig.3 Typical XRD pattern of the grey powder

纳米线的 XRD 图谱相似,因无法避免 C 的影响而出现了较强的 C 峰,而且从其形貌像中就可以观察到许多颗粒,与图 2 相似.

为了进一步了解 SiC 纳米线的微观形貌和结构,利用透射电子显微镜对产物进行观察.图 4(a)为样品的 TEM 形貌像,观察到的结果与之前的 SEM 照片符合得很好,这些 SiC 纳米线的表面很光滑,直径均匀,大概分布在 $30\sim 50\text{nm}$ 范围内.图 4(b)为单根 SiC 纳米线的 HRTEM 照片,可以观察到明显的晶格条纹,说明生成的纳米线为单晶 SiC 纳米线,由该图测得其晶面间距值为 0.25nm ,如图 4(b)中的插图所示,该值与 $\beta\text{-SiC}$ 的(111)面晶面间距一致,从而可以得知 SiC 纳米线的生长方向为 $[111]$ 方向,如图 4(b)中白色箭头所示.从

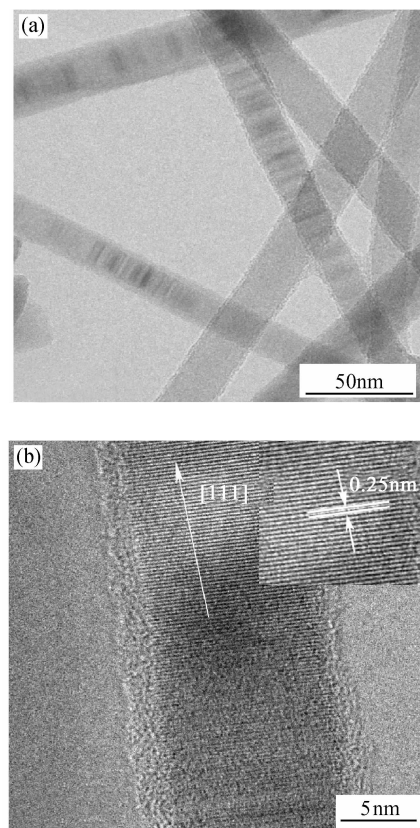


图 4 (a) 样品的 TEM 形貌像; (b) 样品的 HRTEM 照片
Fig.4 (a) TEM image of SiC nanowires; (b) HRTEM image of single SiC nanowire

图 4(b) 中还可以观察到, SiC 纳米线外包覆着一层约 3~4nm 厚的非晶鞘层, 是一种典型的芯鞘结构, 推测为一层 Si-O 非晶层. Du 等人^[10]得到的产物也属此类结构, 且确定鞘层的成分为 Si 与 O.

总结以上的实验结果, 可以得出, 以硅片、石墨和 SiO₂ 为原料, 可以在 1200℃ 下制备出单晶 β-SiC 纳米线, 产物的直径较小(30~50nm), 长度可达数微米. 针对此结果, 我们对纳米线的生长机理做了分析和推测, 并尝试解释了由硅片表面到其上覆盖粉末中, SiC 纳米线产量不同的原因.

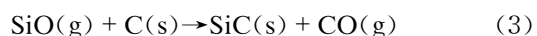
在保温温度和气流速率一定的条件下, 改变原料种类进行反应后发现, 缺少硅片、SiO₂ 或石墨中任一种原料时, 都不能在 1200℃ 下得到 SiC 纳米线.

反应结束后, 可以明显观察到硅片的厚度变薄, 加之其上生成了一层致密的灰白色薄膜状物, 由图 1 可知实为大量的 SiC 纳米线, 因而硅片上层就为反应的硅源. 虽然在 1200℃ 下, 硅原子很难受激发脱离表面能逃逸到外部空间^[10], 只要平衡氧分压足够低(10Pa 以下), 体硅中的硅原子就可以与 O₂ 或 SiO₂ 反应生成气态的 SiO^[11~13], 即发生如下反应:



在我们的实验中, 已经预先将管内抽至真空, 保护气体为氢氩混合气, 因而可以排除 Si 和 O₂ 反应的可能, 即只发生了反应(1).

作为反应物之一的石墨, 是唯一可能的碳源. 虽然硅片中的硅原子和石墨的碳原子都非常稳定, 不会在硅片表面发生反应, 但是碳原子能够与气态的 SiO 反应^[14], 即为:



CO 为还原性气体, 它的生成可能发生如下反应:



然而, 要发生反应(4), CO 气体在管中的含量必须达到饱和^[15]. 在实际条件下, CO 的含量远不能达到饱和. 由反应(1)和反应(3)最终得到一定量的 SiC 纳米线.

经过如上分析, 可以得到本实验多重气固反应的过程, 同时得以初步解释由硅片表面到其上覆盖粉末中, SiC 纳米线产量不同的原因. 首先, 由于反应物量少及实验条件的限制, 反应(4)不能得以进行. 其次, 原料的接触面积对反应的进行影响较大, 虽然 SiO₂ 和石墨的粒径较小, 接触面积比较大, 但是二者与硅片的接触面积有限, 从而也限制了反应的程度. 即使石墨和 SiO₂ 按照上述方程式进行配比, 也无法估计硅片参加反应的程度. 再次, 从硅片表面到上层空间形成了一定的气态 SiO 浓度梯度, 因而在接近硅片的表面生成的 SiC 纳米线密度较大, 而在上层覆盖的反应物中生成的 SiC 纳米线密度相对较小.

4 结 论

报道了以硅片、石墨和 SiO₂ 为原料, 在 1200℃ 这一相对较低的温度下, 于管式炉内成功地制备出了立方晶系的 β-SiC 纳米线, 产物表面光滑, 长径比大, 实验过程操作简单且可重复性好. 随后对产物的生长机理进行了详细的讨论, 并初步解释了不同位置处, SiC 纳米线产量不同的原因, 有助于在日后的实验和研究中, 加以改进和提高.

参 考 文 献

- [1] Yang T H, Chen C H, Chatterjee A, et al. Controlled growth of silicon carbide nanorods by rapid thermal process and their field emission properties. *J Chem Phys Lett*, 2003, 379: 155
- [2] Zheng Kun, Han Xiaodong, Zhang Yuefei, et al. One-dimensional disordered structure in SiC nanowires. *J Chin Electron Microsc Soc*, 2005, 24: 256 (in Chinese) [郑坤, 韩晓东, 张跃飞, 等. SiC 纳米线中的一维无序结构. *电子显微学报*, 2005, 24: 256]
- [3] Sun X H, Li C P, Lee S T, et al. Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon (from disproportionation of silicon monoxide) with carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14464
- [4] Zhou W M, Yang B, Yang Z X, et al. Large-scale synthesis and characterization of SiC nanowires by high-frequency induction heating. *Appl Surf Sci*, 2006, 252: 5143
- [5] Baek Y H, Ryu Y H, Yong K J. Structural characterization of β-SiC nanowires synthesized by direct heating method. *Mater Sci Eng C*, 2006, 26: 805
- [6] Wei J, Li K Z, Li H J, et al. Growth and morphology of one-dimensional SiC nanowires without catalyst assistant. *Mater Chem Phys*, 2006, 95: 140
- [7] Fu Q G, Li H J, Shi X H, et al. Synthesis of silicon carbide nanowires by CVD without using a metallic catalyst. *Mater Chem Phys*, 2006, 100: 108
- [8] Xing J, Hang Q L, Yan H F, et al. Solid-liquid-solid (SLS) growth of coaxial nanocables: silicon carbide sheathed with silicon oxide. *Chem Phys Lett*, 2001, 45: 29
- [9] Park B T, Ryu Y, Yong K. Growth and characterization of silicon carbide nanowires. *Surf Rev Lett*, 2004, 11: 373
- [10] Du X W, Zhao X, Jia S L, et al. Direct synthesis of SiC nanowires by multiple reaction VS growth. *Mater Sci Eng B*, 2007, 136: 72
- [11] Lander J J, Morrison J. Low voltage electron diffraction study of the oxidation and reduction of silicon. *J Appl Phys*, 1962, 33: 2089
- [12] Smith F W, Ghidini G. Reaction of oxygen with Si (111) and (100): critical conditions for the growth of SiO₂. *J Electrochem Soc*, 1982, 129: 1300
- [13] Stemmer S, Vac J. Thermodynamic consideration in the stability of binary oxides for alternative gate dielectrics in complementary metal-oxide-semiconductors. *Sci Technol B*, 2004, 22: 791
- [14] Agarwal A, Pal U. Influence of pellet composition and structure on carbonthermic reduction of silica. *Metal Mater Trans B*, 1999, 30: 295
- [15] Gao Y H, Bando Y, Kurashima K, et al. SiC nanorods prepared from SiO and activated carbon. *J Mater Sci*, 2002, 37: 2023

Synthesis of SiC Nanowires via Multiple VS Reactions*

Li Jialin, Tang Yuanhong[†], Li Xiaoxiang, and Li Xiaochuan

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: SiC nanowires are successfully synthesized via multiple VS reactions using silicon chips, graphite, and SiO₂ powder as raw materials. XRD results identify the product as a cubic β -SiC structure. SEM and TEM images show that the diameter of the SiC nanowires is in the range of 30~50nm and length is up to tens of microns, even over one hundred microns. HRTEM analysis indicates single crystalline β -SiC nanowires with a main growth direction of [111]. According to a series of experiments, a mechanism of multiple VS reactions is proposed to explain the formation of SiC nanowires.

Key words: SiC nanowires; multiple VS reactions; mechanism

EEACC: 0510

Article ID: 0253-4177(2008)09-1786-04

* Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University of the Chinese Ministry of Education (No. NCET-04-0773)

[†] Corresponding author. Email: yhtang@hun.cn

Received 3 March 2008, revised manuscript received 7 April 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics