

TANHUAGUI/GUI NAMI YIZHIJIE ZHENLIE
DE ZHIBEI HE WUXING YANJIU

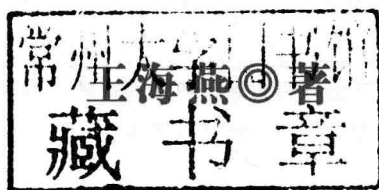
碳化硅/硅纳米异质结阵列 的制备和物性研究

王海燕◎著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

碳化硅/硅纳米异质结阵列 的制备和物性研究



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

· 北京 ·

内 容 提 要

本书对碳化硅/硅纳米异质结阵列的制备和物性进行了研究,主要包括 SiC/Si-NPA 纳米复合体系的制备、SiC/Si-NPA 的场致发射性能研究、SiC/Si-NPA 的光致发光性能研究、SiC/Si-NPA 的气体传感性能研究等。

本书结构合理,条理清晰,内容丰富新颖,是一本值得学习研究的著作,可供相关人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

碳化硅/硅纳米异质结阵列的制备和物性研究 / 王海
燕著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2017.4
ISBN 978-7-5170-5305-7

I. ①碳… II. ①王… III. ①碳化硅陶瓷—异质结—
研究②硅—纳米材料—异质结—研究 IV. ①TQ174.75
②TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第074649号

书 名	碳化硅/硅纳米异质结阵列的制备和物性研究 TANHUAGUI/GUI NAMI YIZHIJIE ZHENLIE DE ZHIBEI HE WUXING YANJIU
作 者	王海燕 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:sales@waterpub.com.cn 电话:(010)68367658(营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京亚吉飞数码科技有限公司
印 刷	三河市佳星印装有限公司
规 格	170mm×240mm 16开本 15.25印张 198千字
版 次	2017年5月第1版 2017年5月第1次印刷
印 数	0001—2000册
定 价	46.50元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

半导体技术是用半导体材料制作电子器件以及集成电子器件的技术。1947 年美国贝尔实验室的萧克莱、巴丁和布拉顿关于三极管的发明揭开了半导体技术迅猛发展的序幕,自此以后,电子和信息工业蓬勃发展。硅(Si)是研究较早的半导体材料,半个多世纪以来,硅半导体技术的长足发展极大地促进了电力和电子技术的进步。然而,由于硅半导体存在带隙窄、载流子迁移率低等缺点,因此在硅半导体上引入发光材料成为实现大规模、超高速硅基光电集成电路(OEIC)的必然趋势。随着外延生长技术的日益成熟,在硅半导体上外延生长各种发光材料已变得相当容易,所形成的异质结材料还可以作为所有电子器件的共同基础,因此,在硅基电路上集成化合物半导体来制备 OEIC 逐渐显现出更为突出的优势。

在硅基纳米半导体异质结的制备和研究中,宽带隙半导体(禁带宽度超过 2.0eV)一直被作为主要的外延对象,如金刚石、碳化硅(SiC)、Ⅲ-V 族氮化物、Ⅱ-VI 族 Zn 基化合物及其固溶体等。这是因为宽带隙半导体可在可见光区发光,同时具有高熔点、高临界击穿电场、高热导率、小的介电常数以及较强的极化效应等优越性能。SiC 是一种典型的宽带隙半导体,同时具有较高的载流子迁移率、临界击穿场强、化学和热稳定性,在高频、大功率、耐高温、抗辐射等^[4]一些特殊的电子器件制造方面有非常大的应用潜力。因此,目前有关 SiC/Si 异质结的制备和性能研究已经被国内外重视并展开了广泛的研究工作。同时,SiC 的纳米化则有可能在其体材料性能的基础上,获得新的或增强的物理性能。

硅纳米孔柱阵列(Si-NPA)是一种硅的微米-纳米结构复合体系,它兼具规则阵列结构特征和纳米多孔结构特征,因而是一种理想的纳米体系组装模板和衬底。以 Si-NPA 为衬底、通过生长纳米 SiC 制备 SiC/Si-NPA 复合纳米体系,不仅有可能提高 SiC 的相关物理性能,而且有利于基于此的器件集成。本人多年来以 Si-NPA 为衬底,采用多种制备方法,在其上合成纳米半导体材料,并研究了复合体系的化学和物理性能。本书就 Si-NPA 上原位生长 SiC 纳米晶(nc-SiC)和 SiC 纳米线(nw-SiC)并研究其物理性能为主要内容,分析、总结研究结果,与同行进行对比,撰写成此书。书的内容包括:SiC/Si-NPA 的制备、SiC/Si-NPA 的整流特性、场发射性能、光致发光性能以及气体传感性能研究。

在本书的撰写和研究过程中,曾得到郑州大学李新建教授的悉心指导和帮助。感谢郑州大学材料物理实验室的孙洪巍教授、田永涛副教授、贾建峰博士等对我实验测试上给予的指导和帮助。感谢郑州轻工业学院李子炯博士、王伶俐博士、康利平老师、张晓冬老师在该书写作过程中给予的帮助。

本书内容多为本人近年来的研究成果和学习心得,并介绍及对比了国内外同行的研究结果。由于本人水平及能力所限,书中存在不足敬请各位同行批评、指正!

本书由国家自然科学基金(编号:51302250)、河南省青年骨干教师项目(2016GGJS-092)资助。

郑州轻工业学院

王海燕

2016 年 12 月 31 日

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 半导体材料的发展	1
1.2 SiC 半导体的基本性质	3
1.3 SiC 纳米材料的研究	9
1.4 硅基复合体系	19
1.5 本书的研究内容	27
第 2 章 SiC/Si-NPA 纳米复合体系的制备	29
2.1 引言	29
2.2 Si-NPA 的制备和表征	30
2.3 SiC 纳米晶/Si-NPA 的制备和表征	34
2.4 SiC 纳米线/Si-NPA 的制备和表征	41
2.5 小结	60
第 3 章 SiC/Si-NPA 的场致发射性能研究	62
3.1 引言	62
3.2 <i>nc</i> -SiC/Si-NPA 的 I-V 特性	63
3.3 <i>nw</i> -SiC/Si-NPA 的场发射性能	72
3.4 CNP/Si-NPA 和 CNF/Si-NPA 的场发射性能	79
3.5 小结	87
第 4 章 SiC/Si-NPA 的光致发光性能研究	89
4.1 引言	89
4.2 <i>nw</i> -SiC/Si-NPA 的光致发光性能	93
4.3 <i>nc</i> -SiC/Si-NPA 光致发光性能	98
4.4 小结	102

第 5 章 SiC/Si-NPA 的气体传感性能研究	104
5.1 引言	104
5.2 SiC 基气体传感器	106
5.3 SiC/Si-NPA 气体传感器的制备	109
5.4 H ₂ S 气体传感器	111
5.5 湿度传感器	120
5.6 小结	124
结论与展望	126
参考文献	130
附录	156

第1章 绪 论

1.1 半导体材料的发展

半导体技术是以半导体材料制作电子器件以及集成电子器件的技术。1947年美国贝尔实验室的萧克莱、巴丁和布拉顿关于三极管的发明揭开了半导体技术迅猛发展的序幕,自此以后,电子和信息工业蓬勃发展。目前半导体工业的生产总值已超越了汽车、钢铁和化学工业的总和,成为第一大工业,对人们生活的影响已无处不在。

硅(Si)是研究较早的半导体材料,是第一代半导体的代表。半个多世纪以来,硅半导体技术的长足发展极大地促进了电力和电子技术的进步。尤其到了20世纪70年代,集成电路制造技术的成熟,奠定了硅在整个半导体行业中的领军地位。目前,除了极少数微波加热电源还使用真空电子管之外,几乎所有的电力和电子器件都使用Si材料来制造。尤其在集成电路中,99%以上用的都是Si半导体材料。然而随着科学的进步和半导体技术的发展,Si由于材料本身的特点在某些应用领域的局限性逐渐表现出来。例如,其带隙较窄($\sim 1.12\text{eV}$)、载流子迁移率和击穿电场较低等,限制了其在光电子领域以及高频、高功率器件方面的应用^[1]。

20世纪后期,无线通信、光纤通信以及互联网技术快速兴起,激发了以砷化镓(GaAs)和磷化铟(InP)为代表的第二代半导体材料的飞速发展。GaAs的电子迁移率是硅的6倍,是目前最主要的高速和超高速半导体材料,已在高速传导元器件中得到应用。InP由于良好的高频和高速等特性,成为光纤通讯中的激光

源、光纤放大器、多路复用和信号分离等器件的关键材料。但是,由于 GaAs 和 InP 的热导率比较低,它们并不能成为电力电子和功率集成电路等器件的最优选材料。例如, GaAs 的 Keyes 因子还不到 Si 的一半,大电流下会导致 GaAs 器件的结温过高,而不适合做高频和高温电子元件。

第三代半导体也称为宽带隙半导体(禁带宽度超过 2.0eV),如金刚石、碳化硅(SiC)、Ⅲ-V 族氮化物、Ⅱ-VI 族 Zn 基化合物及其固溶体等。其中以金刚石、SiC、氮化镓(GaN)和氧化锌(ZnO)为第三代半导体的代表材料。宽带隙使第三代半导体具有许多共同的性能特点,包括高熔点、高临界击穿电场、高热导率、小的介电常数、大的激子束缚能、大的压电系数以及较强的极化效应等^[2~4]。几种常见宽带隙半导体与硅的性能比较如表 1.1 所示。

表 1.1 几种半导体材料性能比较^[5,6]

晶体名称	Si	GaN	3C-SiC	6H-SiC	ZnO
晶体结构(晶系)	立方	六方	立方	六方	六方
禁带宽度(eV)	1.12	3.25	2.3	3.02	3.36
能带类型	间接	直接	间接	间接	直接
晶格常数(Å)	a=5.43	a=3.18 c=5.16	a=4.36	a=3.08 c=15.12	a=3.25 c=5.21
熔点(°C)	1414	1050	>2000	>2000	1790
热膨胀系数($10^{-6}/K$)	2.3	5.59	2.5	3~5	2.9
热导率(W/(cm·K))	1.48	1.3	4.9	4.9	0.6
介电常数	11.9	8.9	9.7	9.7	8.1
击穿场强(10^6 V/cm)	0.37	5	1.54	3	/

受其元素组成和晶体结构的影响,宽带隙半导体一般具有高的稳定性。在元素组成方面,组成宽带隙半导体化合物的元素其电负性相差较大,原子半径相差悬殊,共价键中往往包含不同程度的离子键成分,因此属于极性半导体,并且禁带越宽极化特征越明显;在晶体结构方面,除金刚石外,其他的宽禁带半导体都有纤锌矿和闪锌矿晶体结构。其中,由于纤锌矿结构不具备反演对称性,因

此结构非常稳定,且具有较强的压电性。基于以上性能和结构上的优势,宽带隙半导体非常适合应用在高功率、高温以及抗辐射半导体微电子器件和集成电路上,具有很大的研究价值。

在上述宽带隙半导体材料中,对于 SiC 和 GaN 的研究已经从材料研究阶段进阶到器件研发阶段,部分器件已经实现了商品化。例如,用它们作为场发射材料的 LED 已在市场上销售。相较于 GaN, SiC 具有更为久远的研究历史,但是由于 SiC 存在很多晶相,且不同晶相之间可以相互转变,之前的制备技术很难实现其单晶生长,所以一直没能得到足够的重视。直到近年来,各种先进的控制生长技术快速发展起来,人们已经能够很容易地得到高质量的 SiC 单晶,于是近年来其性能和应用研究重新得到重视。

SiC 单晶除具有稳定的化学性能、优异的机械性能外,高热导率也是其非常重要的性质,可以有效地来解决 SiC 器件的散热问题,这一性能是其他宽带隙半导体所不具备的。SiC 的热导率是蓝宝石的 20 倍,是 GaN 的 3 倍,因此在很多领域更有优势。而 SiC 和第二代半导体相比,具有禁带宽度大、临界击穿场强高、载流子迁移速率高等品质。因而,人们制造高功率、高频率、抗高温、抗辐射、耐腐蚀等各种高要求的导体器件, SiC 将成为一种重要的选择^[5~8]。

1.2 SiC 半导体的基本性质

1.2.1 SiC 的结构特性

SiC 由元素周期表Ⅳ族中的 Si 和 C 元素组成,是自然界中 Si 和 C 元素唯一稳定的化合物。SiC 中的每种原子其四周都被四个异种原子包围, Si 和 C 之间通过定向的强四面体 sp^3 键联结在一起,并伴有一定程度的极化。Si-C 原子之间的最小间距为 0.189nm,而相邻 Si-Si(C-C)原子间距为 $a=0.308\text{nm}$,相邻的两

个 Si 面之间的间距为 0.252nm 。Si 和 C 的电负性分别为 1.8 和 2.6, 离子性对键合的贡献可达到 12%, 所以 SiC 的化学键具有很强的离子性。SiC 晶体是一种极其稳定的结构, 其原子化能高达 1250kJ/mol 。虽然 SiC 具有很强的四面体键, 但是由于其密排面间的滑移势垒很低 ($\sim 2.5\text{mJ/m}^2$), 因此层错形成的能量也较低, 这一特点决定了 SiC 的多型性结构。

SiC 所有的同素异型体的基本单元都是 Si-C 双原子层的堆垛, 它们之间的区别就在于沿 c 轴方向的每对 Si-C 双原子层堆垛次序以及 c 轴的长短不同。如图 1.1 所示, 第二层 Si-C 原子层中的三个 C 原子可以围绕 c 轴旋转, 其在 Si 原子平面上的投影位置随着旋转角度的不同而有所改变。根据晶格的周期性, 共有 6 度旋转轴, 加上沿 c 轴方向的平移对称性, 因而可以形成多种 SiC 的对称性结构。

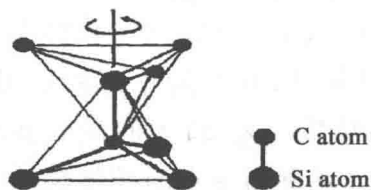


图 1.1 SiC 键合示意图

如图 1.2a 所示, 如果记原子在第一个 Si-C 原子层的位置为 A, 在第二个 Si-C 原子层的两个密堆积位置分别为 B 和 C, 则 Si-C 原子层的堆垛次序可用 ABC 三个字母的周期性组合来表示, 如 2H-SiC 的堆垛次序为 $\cdots\text{AB-AB}\cdots$, 堆垛周期为 2 个 Si-C 双原子层; 4H-SiC 的堆垛次序为 $\cdots\text{ABAC-ABAC}\cdots$, 堆垛周期为 4 个 Si-C 双原子层; 6H-SiC 的堆垛序列为 $\cdots\text{ABCACB-ABCACB}\cdots$, 堆垛周期为 6 个 Si-C 双原子层, 而 3C-SiC 的堆垛次序为 $\cdots\text{ABC-ABC}\cdots$, 堆垛周期为 3 个 Si-C 双原子层。比较几种常见晶型 SiC 双原子堆垛形式如图 1.2(b) 所示。

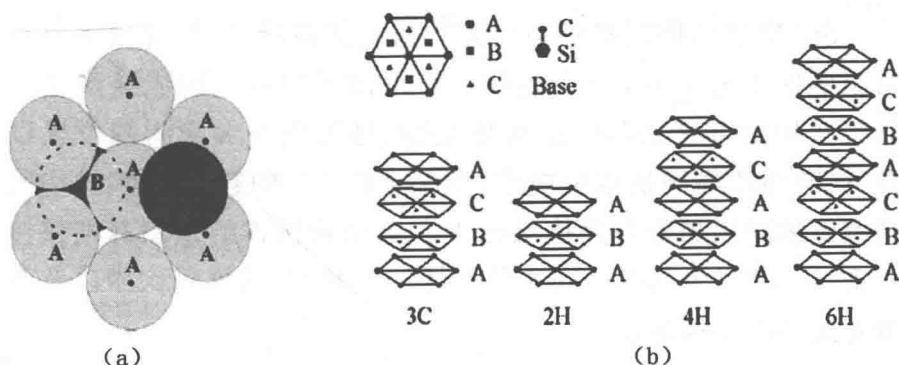


图 1.2 (a) Si-C 双原子层的堆垛次序^[9], (b) 几种常见晶型的 Si-C 双原子堆垛序列^[10]

根据以上排列原则, SiC 可以形成无数多种的同质异形体, 目前被识别的晶型大约有 250 多种^[10]。依据晶体中 Si-C 双原子层堆垛次序的周期性不同, 将 SiC 分为三种基本的晶体类型, 即立方晶系(C)、六方晶系(H)和三角晶系(R)。SiC 同质异形体的命名一般由数字和字母构成。字母代表晶体类型, 而数字则表示每一原子平面堆垛周期中 Si-C 层的数目。例如: 3C-SiC 表示由 3 个 Si-C 原子层周期排列而形成的立方结构, 6H-SiC 表示由 6 个 Si-C 原子层周期排列形成的六角结构。立方结构的 SiC 仅有 3C-SiC 这一种, 又称为 β -SiC; 具有六角和三角结构的晶系, 如 2H-SiC、15R-SiC 等异形体则统称 α -SiC。

所有 SiC 的同质异形体都极其稳定(除 2H-SiC 之外, 其在 400℃ 可以转变为其他晶型), 其中最稳定的是 6H-SiC。在 SiC 的各种晶型中, 3C-SiC 的键能最小, 晶格自由能最大, 最易成核, 且所需要的生长温度最低, 因此是近年来研究较多的 SiC 材料。但 3C-SiC 具有相对较低的稳定性, 且经常处于亚稳态, 易于发生向其他晶型转变的固相转移。根据相关研究^[11], 在近平衡态的条件下, 3C-SiC 在温度为 1200℃ 和 2000℃ 时均可发生相变, 部分转化为 6H-SiC。另外, 3C-SiC 中往往含有大量的缺陷, 在这些缺陷密集的地方更容易发生相变反应。所以, 研究者多以 3C-SiC 作为 SiC 结构的基石, 其他结构的 SiC 都可以由此基本结构发生相转变生成。

SiC 所有的同质异形体的禁带都是间接跃迁型,价带顶位于布里渊区中心 Γ 点,导带底位于布里渊区边缘。同质异形体间能带结构的差异主要包括禁带宽度、导带底在 k 空间的位置以及 $E(k)$ 曲线在极值点的曲率,即电子和空穴的有效质量,其中禁带宽度的变化趋势与晶体结构中六方结构所占的比例基本保持一致。一些常见的 SiC 同质异形体的结晶类型、堆垛次序以及禁带宽度如表 1.2 所示。

表 1.2 常见 SiC 同质异形体的结晶类型、堆垛次序及禁带宽度^[12]

类型	堆垛次序	禁带宽度(eV)	六方结构含量
3C-SiC	ABC	2.36	0
2H-SiC	AB	3.33	100%
4H-SiC	ABAC	3.23	50%
6H-SiC	ABCACB	3.0	33%
8H-SiC	ABACBABC	2.728	25%
15R-SiC	ABACBCACBACBAC	2.986	40%
21R-SiC	ABCACBACBCBACBCABACB	2.853	29%
33R-SiC	ABCACBACBCBACBCABABCACBACBACBACB	3.01	36%

具有多种同质异形体是 SiC 材料显著区别于其他宽带隙半导体材料的鲜明特点,但也是一把双刃剑。一方面它增加了材料的选择性,可以满足多种不同用途的需要;同时,也增加了 SiC 材料生长过程中的工艺难度。

1.2.2 SiC 的化学和物理性质

SiC 特殊的结构特点决定其具有很高的化学稳定性、热稳定性、优异的力学、电学和热学性能。不同的 SiC 同素异形体,由于 Si-C 双原子层密排面的晶格排列完全相同,所以虽然晶体结构不同,却具有相同的化学性质。但是物理性质方面,特别是在半导

体特性方面表现出相迥异的特性。各种不同晶型 SiC 半导体材料性能比较如表 1.3 所示。

表 1.3 几种不同晶型 SiC 半导体材料性能比较^[13]

晶体名称	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
禁带宽度(eV)	2.3	3.26	3.02
电子迁移率($\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)	800	720(沿 a 轴) 650(沿 c 轴)	370(沿 a 轴) 50(沿 c 轴)
临界击穿电场强度 $E_T (\times 10^6 \text{ V/cm})$	1.2	2.0	2.4
热导率($\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$)	5.0	4.9	5.0
相对介电常数 ϵ_r	9.6	10	9.7
电子饱和漂移速度 $V_{\text{sat}} (\times 10^7 \text{ cm/s})$	2.0	2.0	2.0

1. SiC 的热稳定性

SiC 具有很高的热稳定性,其德拜温度高达到 $1200 \sim 1430\text{K}$ ^[14]。常压下 SiC 不会熔化,高温下 SiC 则直接升华并分解为 C 和 Si。例如,将 6H-SiC 加热,在 $2149 \sim 2316^\circ\text{C}$ 温度范围内,其分解为 Si、C、 C_2 、 C_3 、 SiC_2 、 Si_2C 、 Si_2C_2 、 Si_2C_3 和 Si_3C 等;在 2757°C 左右时, SiC 蒸气为富 Si 蒸气;而在 2830°C 和 35atm 的高温高压条件下, SiC 出现熔化,转化为富 Si 液体^[15]。

2. SiC 的化学稳定性

SiC 材料的化学性质稳定,一般不与其他物质发生化学反应。可溶解于部分熔融的氧化物,如熔融的 Na_2O_2 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-KNO}_3$ 的混合物。在 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$, SiC 能与 Cl_2 和 CCl_4 发生化学反应,生成 SiCl_4 并留下石墨残留物。另外, SiC 与氟在 300°C 下的反应生成气态的 SiF_4 ,因此不会发现残留物。SiC 的表面腐蚀剂通常用熔融的 Na_2O_2 和氟^[16]。

3. SiC 的力学性能

SiC 是一种高硬度材料,其莫氏硬度处于 9.2~9.3,克氏硬度为 3000kg/mm²,硬度指标仅次于金刚石。SiC 还是一种耐磨材料,如果金刚石的耐磨性定为 10,刚玉的定为 9,那么 SiC 材料的耐磨性就为 9.15。SiC 的杨氏弹性模量为 $4 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$ ^[17]。

4. SiC 的电学性能

载流子迁移率表示单位电场下载流子的漂移速度,是半导体器件的重要参数之一,对于器件的微波跨导、场效应转换器的输出增益以及功率 FET 的导通电阻等具有重要影响。SiC 具有较高的载流子迁移率。其中 3C-SiC 的载流子迁移率最高,为 $800 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,远高于单晶硅。4H-SiC 的电子迁移率也较高,在 c 轴方向,与 3C-SiC 接近;6H-SiC 的载流子迁移率相对较低,且各向异性较强^[18]。SiC 具有较高的载流子饱和漂移速度。载流子饱和漂移速度也是表征电子元器件传输特性的重要参数之一,它决定了器件的最大工作频率。另外, SiC 具有较高的热导率和击穿电场强度。SiC 材料明显优于 Si 和 GaAs 的性能就是热导率,高温时 SiC 的热导率是 Si 的 3 倍,是 GaAs 的 8~10 倍。SiC 的击穿电场强度高出 Si 约 1 个数量级^[13]。

5. SiC 的光学性能

由于 SiC 为间接带隙半导体,其发光能力较弱。带间的光吸收可使 SiC 单晶的颜色发生变化。例如:6H-SiC 吸收红光区($\sim 2.0 \text{ eV}$)和蓝光区($2.8 \sim 3.0 \text{ eV}$)波段的光,其颜色呈现绿色;4H-SiC 和 15R-SiC 晶体呈浅的棕色;除了本征吸收外, β -SiC 没有其他的吸收带,因而呈现浅黄色。另外,掺杂物的类型和浓度也会对 SiC 单晶的颜色产生较大影响。SiC 在 $1.9 \sim 3.0 \text{ eV}$ 的光谱范围内都具有发光性能,但是 SiC 的光学特性与晶体的取向以及同质多型体的结构有着密切的关系^[19]。

另外, SiC 材料还具有良好的抗辐射性, SiC 器件的抗辐射能力是 Si 器件的 10~100 倍^[20]。

1.3 SiC 纳米材料的研究

1.3.1 SiC 纳米材料的制备方法

有关 SiC 纳米材料的制备研究早已被开展,但是由于 SiC 具有多型性结构,各种晶型之间可以相互转化和共存,所以得到纯度较高的 SiC 纳米材料一直是研究者们努力的一个课题。随着 SiC 单晶制备技术的发展,以及其他纳米材料制备技术的不断完善, SiC 纳米材料的制备方法也逐渐趋于成熟。目前制备 SiC 纳米材料的方法有模板法、化学气相沉积法、溶胶-凝胶+碳热还原法、水热法以及电弧放电法等。利用以上方法已成功制备出各种形貌结构的 SiC 纳米材料,包括纳米颗粒、纳米线、纳米棒、纳米带、纳米针、纳米管以及纳米花等。下面对主要的制备方法给以简单介绍。

1. 模板法

所谓模板法就是利用可作为模板材料的纳米管、纳米线或纳米孔,通过覆盖、填充以及替代等反应,使得另外一种纳米材料在模板上得以生长的方法。模板法制备 SiC 纳米材料主要分为两类,一类是以现有的碳纳米结构,例如碳纳米管、碳纳米纤维以及碳微米球等为模板,通过与 SiO 的反应来制备 SiC 纳米材料;另一类则是利用其他多孔材料为模板,例如多孔氧化铝模板,制备有一定取向的 SiC 纳米阵列。1994 年, Zhou 等首次用碳纳米管做模板与 SiO 气体于 1700℃ 进行反应,合成了长度和直径均比碳纳米管大一个数量级的实心 SiC 晶须,分析表明,碳纳米管的高活性对 SiC 纳米线的生长起了决定性作用^[21]。1995 年,美国哈

佛大学 Lieber 研究组将碳纳米管与具有较高蒸汽压的硅的氧化物或者卤化物反应,成功地合成了直径为 $2\sim 30\text{nm}$,长度达到几十微米的 SiC 纳米棒。此外,该实验组还对单根 SiC 纳米棒的力学性能进行了测量,实验数据表明 SiC 纳米棒的杨氏模量约为 $610\sim 650\text{GPa}$,最大弯曲强度可达 $53.4\text{GPa}^{[22]}$ 。1997 年,清华大学的范守善研究组不但用碳纳米管和 Si-SiO₂ 的混合物制备出了 SiC 纳米线,而且还找到了 SiC 纳米线的直径偏离原材料碳纳米管的原因。他们认为碳纳米管的管内空间为 SiC 纳米线的生长提供了特殊的环境,为气相成核以及核的生长提供了优越的条件,因此 SiC 纳米线的直径会远大于碳纳米管^[23]。2001 年,基于碳纳米管的空间限域特性,Ehret 等利用碳纳米管形状记忆效应,在 SiO 的气体氛围中,合成了 SiC 纳米管^[24]。香港城市大学的李述汤等也采用类似的方法,通过加热 SiO 与多壁碳纳米管混合粉末,制备出了具有多种晶格常数的 SiC 纳米管^[25]。Gogotsi 等利用碳纳米纤维为模板,使之与 SiO 反应得到了具有核壳结构的 SiC/SiO₂ 纳米线^[26]。Zhang 等利用碳微球作为模板,通过固-气反应,成功制备出了 SiC 空心纳米球,纳米球直径和壳壁尺寸可以通过改变实验条件来控制^[27]。2004 年,日本的 Bando 研究组以 ZnS 纳米材料为模板,利用化学气相沉积法合成了 SiC 纳米管^[28]。2006 年王中林研究组以各种 ZnO 纳米结构为模板合成了各种中空 SiC 纳米结构^[29]。

利用多孔材料为模板可制备有一定取向的 SiC 纳米阵列。Wang 等人以有序的多孔碳为模板,以聚甲基硅烷为反应前驱体,在前驱体渗入多孔模板后,烧除多孔碳模板,制备出了长程有序、纳米尺寸范围内的 SiC 空心球^[30]。后来他们还将氧化铝模板应用于 SiC 纳米材料的制备,并且成功制备出具有定向生长的 SiC 纳米管^[31]。Li 等则利用具有有序纳米孔的氧化铝为模板,制备出了高度取向性的 SiC 纳米线阵列^[32]。

2. 化学气相沉积法

化学气相沉积是一种制备纳米材料常用的方法,具有操作简