

碳化硅及其复合材料的 制造与应用

张云龙 胡明 张瑞霞 著
胡明 主审
张宇民 副主审

TANHUAGUI JIQI FUHE CAILIAO DE
ZHIZAO YU YINGYONG



国防工业出版社
National Defense Industry Press

碳化硅及其复合材料的 制造与应用

张云龙 胡 明 张瑞霞 著

胡 明 主 审

张宇民 副主审

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书系统地阐述了 SiC 材料的发展与应用,论述了 SiC 微粉、SiC 晶须,纳米线的制造工艺以及相应合成材料的性能。本书共 6 章,主要内容包括:SiC 材料概论;SiC 粉体改性与应用;SiC 晶须增强复合材料;短碳纤维增韧 SiC 基复合材料;一维 SiC 纳米材料与复合材料;SiC 基陶瓷烧结等。

本书涉及多学科领域,内容较为丰富,构思新颖,知识面广,既可作为高等院校无机非金属材料、化学工程、材料加工工程等专业的本科生和研究生的教材,也可作为从事无机非金属材料、微电子封装以及材料设计等相关领域研究的科研人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

碳化硅及其复合材料的制造与应用 / 张云龙, 胡明, 张瑞霞著. —北京: 国防工业出版社, 2015. 7
ISBN 978 - 7 - 118 - 10487 - 5

I. ①碳… II. ①张… ②胡… ③张… III. ①碳化硅陶瓷—复合材料—研究 IV. ①TQ174. 75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 228234 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

新华书店经售

*

开本 710 × 1000 1/16 印张 12 1/4 字数 261 千字

2015 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—1500 册 定价 52.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

前 言

在 21 世纪,信息、能源、材料、生物工程已经成为社会生产力发展的四大支柱。随着科学技术的迅速发展,机械、电子、航空航天、能源等各工业部门对材料的性能提出了更高的要求,现有的金属或高分子材料往往难以胜任。因此,具有高硬度、耐磨损、耐腐蚀、热化学稳定性高等性能优异的陶瓷材料日益受到关注。碳化硅(SiC)陶瓷因具有密度低、热膨胀系数小、硬度高、耐高温、弹性模量大、耐蚀性以及击穿场强高、热导率大、禁带宽度大、介电常数小等特点,普遍用于陶瓷球轴承、半导体材料、测量仪、光电器件、高温电子器件和高频大功率器件等领域。

本书主要内容涉及 SiC 粉体的表面改性技术、SiC 微粉掺杂铜基复合材料的制造、SiC 晶须增强铝基复合材料、短碳纤维增强 SiC 基复合材料、原位 SiC 纳米线协同短碳纤维复合增韧 SiC 材料以及 SiC 陶瓷的烧结技术等方面内容。其中,部分内容还涉及到 SiC 微粉水基料浆的改性及其成型行为的研究、SiC 微粉的化学镀铜改性及其增强铜基复合材料的热物理行为、不同烧结添加剂体系的复配及其对 SiC 基材料烧结性能的影响等方面。

本书在作者多年的科学研究实践基础上参阅了相关的书籍和文献编辑而成。本书以 SiC 材料的基础理论为指导,以材料设计和制造为目标,在内容上力求做到系统性和创新性。

全书共 6 章,其中第 1.1 节、第 2 章、第 3 章由胡明编写;第 4.2 和 4.3 节、第 5.2 节、第 6 章由张云龙编写;第 1.2 ~ 1.6 节、第 4.1 节、第 5.1 节由张瑞霞编写。全书由佳木斯大学胡明教授任主审,哈尔滨工业大学张宇民教授任副主审。

本书在编写过程中参考了相关的文献和书籍,在此,我们向相关文献资料的作者们表示衷心感谢。本书的编写工作还得到了国家自然科学基金项目(51271088)、佳木斯大学科技创新团队(No. Cxtld - 2013 - 03)、中国博士后基金项目(No. 2012M520754)的资助;书中部分实验数据由佳木斯大学应用材料与技术研究所提供;部分外文资料由佳木斯大学公共外语部张瑞霞老师翻译撰写。本书在成书过程中还得到佳木斯大学高晶老师,硕士生刘友金、单琳、唐丽丽、丁佩岭,博

士生任晓雪等课题组成员的帮助,在此一并表示感谢。

由于 SiC 及其复合材料的制造与应用属于新材料,目前还处于不断发展之中,限于本书的篇幅,在内容上难免有遗漏之处。由于作者水平有限,书中难以避免存在谬误和不妥之处,敬请各位专家和读者批评指正。

著 者
于佳木斯

目 录

第 1 章 SiC 材料概论	1
1.1 SiC 的性质	1
1.2 SiC 微粉	2
1.2.1 SiC 粉体制造技术	2
1.2.2 SiC 粉体的应用	4
1.3 SiC 晶须	5
1.3.1 SiC 晶须简介	5
1.3.2 SiC 晶须制备技术	5
1.4 SiC 一维纳米材料	6
1.4.1 一维 SiC 纳米材料性质	6
1.4.2 一维 SiC 纳米材料制造技术	10
1.4.3 一维纳米线的生长机理	15
1.5 SiC 陶瓷	16
1.5.1 SiC 陶瓷烧结技术	16
1.5.2 SiC 陶瓷的工程应用	18
1.6 C _f /SiC 基复合材料	18
1.6.1 C _f /SiC 基复合材料简介	18
1.6.2 C _f /SiC 基复合材料的制备	19
1.6.3 SiC 基复合材料的应用	21
第 2 章 SiC 粉体改性与应用	26
2.1 SiC 粉体改性技术	26
2.1.1 SiC 粉体改性简介	26
2.1.2 SiC 粉体的表面改性技术	26
2.1.3 SiC 颗粒化学镀铜研究实例	29
2.2 水基 SiC 陶瓷料浆的稳定行为	33
2.2.1 料浆的稳定机理	33

2.2.2	料浆稳定影响因素	33
2.2.3	SiC 水基料浆实例研究	37
2.3	SiC 颗粒掺杂铜基复合材料	43
2.3.1	SiC _p /Cu 基封装材料的研究现状	43
2.3.2	SiC _p /Cu 基复合材料制造技术	44
2.3.3	SiC _p /Cu 基复合材料实例研究	46
第3章	SiC _w 增强复合材料	56
3.1	晶须增韧复合材料界面与性能	56
3.2	SiC _w 增强陶瓷基复合材料	57
3.2.1	SiC _w /玻璃陶瓷基复合材料	57
3.2.2	SiC _w /Al ₂ O ₃ 基复合材料	58
3.2.3	SiC _w /ZrB ₂ 基复合材料	58
3.2.4	SiC _w /MoSi ₂ 基复合材料	59
3.2.5	SiC _w /Si ₃ N ₄ 基复合材料	60
3.2.6	SiC _w /SiC 基复合材料	60
3.3	SiC _w 增强高聚物基复合材料	61
3.3.1	改善晶须/聚合物界面的方法	61
3.3.2	SiC _w 改性聚合物研究	61
3.4	SiC _w 增强金属基复合材料	62
3.4.1	金属基复合材料制造技术	62
3.4.2	SiC _w 增强镁基复合材料	63
3.4.3	SiC _w 增强铜基复合材料	65
3.4.4	SiC _w 增强 Ti(C,N) 基复合材料	66
3.4.5	SiC _w 增强铝基复合材料	66
3.5	SiC _w 增强铝基复合材料研究实例	67
3.5.1	金属基复合材料的热残余应力分析	67
3.5.2	金属基复合材料的热膨胀行为研究	69
3.5.3	金属基复合材料的微蠕变和回复探讨	70
3.5.4	SiC _w /Al 复合材料的制备与表征	71
3.5.5	SiC _w /Al 复合材料热残余应力与变形	74
3.5.6	SiC _w /Al 复合材料的热应变	83
3.5.7	加热过程中 SiC _w /Al 复合材料热膨胀系数与热错配应力	86
3.5.8	冷却过程中 SiC _w /Al 复合材料热膨胀系数与热错配应力	93
第4章	短碳纤维增韧 SiC 基复合材料	96
4.1	C _{sf} /SiC 基复合材料简介	96

4.2	热压烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 系列 C_f/SiC 陶瓷	97
4.2.1	烧结温度对 C_f/SiC 陶瓷性能的影响	97
4.2.2	助剂比例对 C_f/SiC 陶瓷性能的影响	104
4.2.3	碳纤维含量对 C_f/SiC 陶瓷性能的影响	110
4.3	短碳纤维增韧 SiC 复合材料	114
4.3.1	助剂体系参数的设计	114
4.3.2	物相组成与微观结构分析	115
4.3.3	力学性能与断裂机制分析	125
第5章	一维 SiC 纳米材料与复合材料	129
5.1	一维 SiC 纳米材料基本构型	129
5.1.1	SiC 纳米棒、纳米带与纳米线	129
5.1.2	SiC 纳米管与中空纳米纤维	130
5.1.3	SiC 纳米光缆	131
5.1.4	SiC 纳米阵列	133
5.2	C_{sf}/SiC 纳米线协同增韧 SiC 复合材料	134
5.2.1	$\text{C}_{sf}/\text{SiC}_{nw}$ 增韧 SiC 基复合材料设计	134
5.2.2	热处理温度的影响	134
5.2.3	热处理时间的影响	135
5.2.4	SiC 纳米线生长机制	137
5.2.5	SiC 纳米线增韧机制	137
第6章	SiC 基陶瓷的烧结	141
6.1	SiC 陶瓷烧结助剂概论	141
6.1.1	SiC 陶瓷的固相烧结	141
6.1.2	SiC 陶瓷的液相烧结	142
6.2	无压烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 陶瓷	142
6.2.1	助剂含量对 SiC 陶瓷性能的影响	143
6.2.2	烧结温度对 SiC 陶瓷性能的影响	148
6.2.3	助剂比例对 SiC 陶瓷性能的影响	153
6.3	无压烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3 - \text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ 复相陶瓷	158
6.3.1	烧结温度对 $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ 复相陶瓷的影响	158
6.3.2	B_4C 含量对 $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ 复相陶瓷的影响	162
6.4	无压烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ 复相陶瓷	166
6.4.1	$\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ 陶瓷烧结致密化	166
6.4.2	$\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ 陶瓷相分析与组织观察	167

6.5 热压 C_p/SiC 复合材料	171
6.5.1 C_p/SiC 复合材料设计	171
6.5.2 C_p/SiC 复合粉体分析	171
6.5.3 热压 C_p/SiC 材料微观结构	173
6.5.4 热压 C_p/SiC 材料性能表征	174
6.5.5 热压 C_p/SiC 材料氧化行为	179
参考文献	184

第 1 章 SiC 材料概论

1891 年,美国人艾奇逊在做电熔金刚石实验时,偶然发现了一种碳化物,当时误认为是金刚石混合物,取名金刚砂。1893 年,艾奇逊首次研制出工业级的碳化硅(SiC),其专用设备称为“艾奇逊电弧炉”,该技术沿用至今。以碳质材料为炉芯体的电阻炉,通电加热石英(SiO_2)和碳等的混合物生成 SiC。SiC 又称碳硅石或穆桑石,是用石英砂、石油焦、木屑等原料在电阻炉内经高温冶炼而成的。在陨石和地壳中虽有少量 SiC 存在,但迄今尚未找到可供开采的矿源。

1.1 SiC 的性质

SiC 主要分为 α -SiC 和 β -SiC 两种类型,其中 α -SiC 为面心六方晶系, β -SiC 的晶体结构为立方晶系。 α -SiC 存在着 4H、15R 和 6H 等 200 多种多型体,6H-SiC 是工业上应用最为广泛的。在 SiC 多种多型体之间存在着热稳定性关系,当温度低于 1600°C 时, SiC 以 β -SiC 为主;当温度高于 1600°C 时, β -SiC 缓慢转变成 α -SiC 的各种多型体;当温度为 2000°C 左右时,易生成 4H-SiC;当温度在 2100°C 以上时,更易生成 15R 和 6H 多型体;当温度在 2200°C 以上时,生成的 6H-SiC 也很稳定。SiC 中各种多型体之间的自由能相差很小,即使存在微量杂质的固溶现象也会引起多型体之间的转变。

SiC 材料具有优异的力学性能、热稳定性、传热性能和化学稳定性,利用其硬度高和耐磨性好等特性, SiC 作为磨料最早得到工程应用。SiC 的莫氏硬度为 9.2~9.3,克氏硬度为 $3000\text{kg}/\text{mm}^2$ 。SiC 的热稳定性较高,在常压下通常不会熔化,当温度高于 1800°C 时会发生升华现象,分解为 C 和 Si 蒸气;温度低于 1500°C 时 SiC 的稳定性好。SiC 的热导率达到 $5\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$,远高于绝大多数半导体材料,室温下高于所有金属。高热导率使 SiC 器件可在高温下长时间稳定工作,便于高密度、大功率器件集成。SiC 化学稳定性好,材料内部不存在杂质扩散,室温下能抵抗任何酸性刻蚀剂,这些性质使 SiC 器件可在高温下保持安全可靠,能在苛刻或腐蚀性环境中正常工作。SiC 禁带宽度较宽,在相同辐照条件下,在 SiC 中产生的电子—空穴对比在 Si 和 GaAs 中产生的要少, SiC 临界位移能相对较大,因此其抗辐射能力强。Ni、Mn、Fe 掺杂 6H-SiC 的磁性能相继报道。金属离子的掺杂浓度均约为 5atm%,此时,居里温度分别为 50K、250K 和 270K;金属离子的掺杂浓度低于 3atm% 时,不显示铁磁特征。SiC 材料抗氧化性能较好,在高温条件下,

SiC 表面产生一层致密牢固的 SiO_2 氧化膜,氧气在 SiO_2 膜中的扩散系数非常小。SiC 能溶解于熔融 Na_2O_2 或熔融的 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KNO}_3$ 混合物,可用熔融氧化剂和氟作为 SiC 的表面腐蚀剂。

1.2 SiC 微粉

1.2.1 SiC 粉体制造技术

考虑到 SiC 陶瓷应用领域的差异,需要选择不同种类的 SiC 微粉。因此有必要对 SiC 微粉的制备技术进行论述,为其工程应用提供工业生产的参考依据。归纳起来, SiC 粉体制造技术可分为机械粉碎法、溶胶—凝胶法、有机物热分解法、气相合成反应法、自蔓延高温合成法、碳热还原法等。

1. 机械粉碎法

利用高能球磨设备进行粉碎是目前制备超细 SiC 粉体的主要方法。考虑到传统球磨设备效率低、粒径分布宽、分级困难、生产周期长、影响因素多等诸多因素,新型高效的粉碎设备的研制和开发显得尤为重要,尤其是对高效粉磨工艺、有效提纯及分级工艺的深入研究和探索对机械粉碎法具有重要的现实意义。近年来,在原有技术的基础上,对传统粉碎设备进行改进,开发出不同类型的高效粉碎设备,明显提高了研磨效率。黄政仁等将平均粒径约为 $7.3\mu\text{m}$ 的高纯 SiC 粉碎 18h 后,获得平均粒径为 $0.47\mu\text{m}$ 、粒径分布较窄的超细 SiC 粉体。对喷式气流磨粉碎机分级效率高、可得到粒径小于 $1\mu\text{m}$ 且粒度分布窄的超细 SiC 粉体。近年来,虽然新型的机械粉碎设备具有工艺简单、粒度分布窄、质量稳定、效率高等特点,比较适合工业化生产,能有效制备微米级 SiC 微粉,但目前利用机械球磨法仍难以获得高纯纳米级的 SiC 超细微粉。

2. 溶胶—凝胶法

在传统金属醇盐的基础上,溶胶—凝胶法(Sol-gel 法)改用有机金属化合物作为起始原料,来制备超细 SiC 粉体。溶胶—凝胶法为超细微米甚至纳米级的 SiC 粉体的制备和合成提供了新的思维方式。溶胶—凝胶法利用含高化学活性组分的化合物做先驱体,在液相下将这些原料均匀混合,并水解、缩合,在溶液中形成稳定透明的溶胶体系,经陈化处理,胶粒间缓慢聚合,形成三维网络结构的凝胶,凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂,形成凝胶。凝胶经过干燥、烧结固化制备出分子乃至纳米结构的材料。该法优点包括溶胶具有分子水平的均匀混合与掺杂、反应温度相对较低、选择合适条件可制备各种新型材料等。H. P. Martin 等首先用硅溶胶和糖制得干凝胶,之后将干凝胶粉体在 Ar 气保护下于 800°C 进行预处理,接着在 Ar 气保护下将所得的硅胶—碳混合物升温到 $1550 \sim 1800^\circ\text{C}$ 时减压,制得比表面积为 $20 \sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 的 SiC 粉体。采用溶胶—凝胶法制备微纳米陶瓷粉体存在下

述问题:①金属醇盐原料成本较高;②有机溶剂危害操作人员健康;③溶胶—凝胶反应时间较长;④结构不稳定,干燥和烧结过程中存在体积收缩等。

3. 有机物热分解法

有机物聚合物的热分解是制备 SiC 粉体的有效技术之一,该法主要包括两类:一类是加热凝固先驱体,发生分解反应放出小单体,再由碳还原反应,制得 SiC 粉体;另一类是加热先驱体放出小单体后生成骨架,最终形成 SiC 粉体。先驱体的合成是该法制备 SiC 粉体的关键,该法的优点是能够制备高纯超细 SiC 粉体,但是原料成本很高。因此,开发价格便宜、环境污染少的先驱体是热分解法能否实现产业化的关键。戴学刚等以 CH_3SiCl_3 为反应物,经过高温气相分解反应获得颗粒尺寸为 50 ~ 500nm 的超细 β -SiC 粉体。

4. 气相合成反应法

目前,气相合成反应法是生产优质高纯、超细、低团聚、窄分布和球状超细 SiC 粉体的有效方法之一。气相合成反应法主要包括化学气相沉积法、激光诱导化学气相沉积法和等离子气相合成法。化学气相沉积法是一种很有前途的制备纳米 SiC 粉体的方法,具有设备简单,操作方便,易于控制,可制备高纯、粒径均匀的粉体,便于规模化生产等诸多优点。但对原料的纯度要求高,产物易污染设备,产率低等缺点是制约其广泛应用的关键问题。利用化学气相沉积法制备 SiC 粉体,其硅源通常采用 SiCl_4 、 SiH_4 等气相物质引入,而其碳源则采用 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等气相物质引入单纯碳源;或采用 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 等气相物质同时引入硅源和碳源两相物质。激光诱导化学气相沉积法常采用大功率 CO_2 激光器制备纳米 SiC 粉体,该法污染极小,能获得高纯超细粉体,通过调整工艺参数可控制 SiC 产品的粒径和产率。但该法存在产率低、能耗大、原料成本高等问题。等离子气相合成法具有高温、急剧升温、快速冷却和快速反应的优点,是制备超细 SiC 粉体的常用手段之一,但该法寿命短、成本高、效率低、产量低,取得的成果仅停留在实验室阶段,与工业化生产尚有距离。Allaire F 等以 $\text{SiH}_4 - \text{CH}_4 - \text{Ar} - \text{H}_2$ 为先驱体,在直流电弧等离子体作用下,生成颗粒分布窄的亚微米超细 β -SiC 粉。

5. 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成法简称 SHS 法,是利用原料自身的燃烧反应放出的热量使化学反应过程自发的持续进行,获得具有指定成分和结构的产物的一种新型材料合成手段。采用 SHS 法,在 1000 ~ 1150℃ 时,硅和碳以显著的速度直接发生反应,生成高纯度的 β -SiC 粉体。该法制备 SiC 粉体具有工艺简单、生产周期短、产物纯度高优点,是一种很有工业应用前景的 SiC 粉体制备方法,但是该法自发反应难以控制,很难获得高性能的产品。王铁军等以硅粉和炭黑粉为原料,采用预热的方法解决自蔓延高温合成法制备 SiC 粉体过程中硅与碳弱放热反应热量不足的问题,在极短时间完成反应,制得粒度为 1 μm 左右的高纯 SiC 粉体。

6. 碳热还原法

传统典型的代表是 Acheson 法,在电阻炉中将石英砂和焦炭的混合物加热到 2500℃ 左右发生电热化学反应,使得石英中的 SiO_2 被 C 还原制得 SiC,产物以 $\alpha - \text{SiC}$ 为主。传统碳热还原法具有原料便宜、方法成熟、易于实现工业化生产等优点,缺点是粉体质量不高、杂质含量大、能耗高、工序复杂等。该法主要用于合成低品质 SiC 粉体。戴长虹等用 SiO_2 纳米粉和炭黑纳米粉作为原料,采用双重加热法制备纯度大于 98%,直径为 50 ~ 60nm 的超细 SiC 粉体。表 1 - 1 为制备 SiC 粉体的主要工艺。

表 1 - 1 常见 SiC 粉体制备工艺比较

制备工艺	粒径	优 点	缺 点
气相合成反应法	< 100nm	设备简单、易于控制、产品高纯超细	成本高、效率低、产量低、不易产业化
机械粉碎法	0.1 μm	工艺简单、效率高,适合工业化	分级难、能耗高、品质难保证且污染重
溶胶—凝胶法	< 100nm	易添加微量成分、粒径分布均匀	原料成本昂贵、设备要求高、品质难保证、污染环境
有机物热分解法	< 1 μm	产物纯度高、粒径小且分布均匀	原料成本很高、污染重并且不易工业化
自蔓延高温合成法	1 ~ 10 μm	工艺简单、高效、纯度高、粒度小、可产业化	难以控制、产品性能难控制
碳热还原法	> 10 μm	原料便宜、方法成熟、易工业化	粒径大、品质差、能耗高、工序复杂、污染重

1.2.2 SiC 粉体的应用

纯 SiC 是无色透明的晶体,透明度随其纯度不同而异。工业 SiC 通常因含微量 Al、Ca、Mg、Fe 等元素,呈浅黄、绿、蓝乃至黑色,所含杂质的种类和含量不同,其颜色也会有差异。SiC 具有金刚光泽,硬度为 9.5,密度为 3.17 ~ 3.47g/cm³,其折射率极高,双折射性和色散性强,在紫外光下发黄、橙黄光。目前工业生产的 SiC 主要分为黑色 SiC 和绿色 SiC 两种,均为面心六方晶系,比重为 3.20 ~ 3.25g/cm³,显微硬度为 2840 ~ 3320kg/mm²。其中,黑色 SiC 中 SiC 含量约为 95%,其韧性优于绿色 SiC,大多用于加工抗拉强度低的材料,如玻璃、陶瓷、石材等。绿色 SiC 中 SiC 含量约为 97% 以上,自锐性好,多用于加工硬质合金、钛合金和光学玻璃,通常用于珩磨汽缸套和精磨高速钢刀具。立方 SiC 是以特殊工艺制取的黄绿色晶体,用以制作的磨具适于轴承的超精加工。SiC 材料的应用较为广泛,如钢结构、玻璃等的水刀切割,化工、水处理的过滤介质,大理石、玻璃器皿等材料的研磨,砂轮、油石的磨料,高速公路路面等的耐磨材料。

1.3 SiC 晶须

1.3.1 SiC 晶须简介

晶须是一种纤维状单晶体,横断面近乎一致,内外结构高度完整,其长径比为 5~1000,直径为 20~100 μm 。质量好的晶须是一种接近理想状态下生长的单晶,其纯度很高,晶须的晶体结构较完整,所含缺陷少,其强度接近于完整晶体的理论值。早在 1661 年,Robert Boyle 在其专著 *The Sceptical Chymist* 中论述过金属银晶须的自发生长问题。近年已有近百种晶须工业产品被陆续开发出来,如金属、氧化物、碳化物、氮化物等晶须;其中,高硬度无机晶须(如 SiC、Si₃N₄、Al₂O₃ 等)具有可控生长的特性,可促进低维材料的发展,并为高韧性复合材料的制造提供新途径。

碳化硅晶须(SiC_w)通常呈黄绿色或灰绿色, SiC_w 直径为 0.2~1.5 μm ,粗晶须直径为 3~5 μm ;长度为几十至几百微米,最长约 5000 μm 。SiC_w 密度为 3.2g/cm³,荷重软化温度 1600℃,熔点 2690℃,抗拉强度约为 21GPa,弹性模量约为 480GPa,莫氏硬度约为 9.5,热膨胀率为 $(4.5 \sim 5.0) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,按构型特征可分为 α -SiC_w 和 β -SiC_w 两种。 α -SiC_w 呈四方柱状,表面有阶梯状生长纹; β -SiC_w 呈竹节状,表面光滑。 β -SiC_w 横截面分为三角形和六角形两种,端面是尖的; α -SiC_w 端面较为平坦。 β -SiC_w 在耐温性、硬度、强度、弹性模量等方面都比 α -SiC_w 高。常见的 SiC_w 如图 1-1 所示。

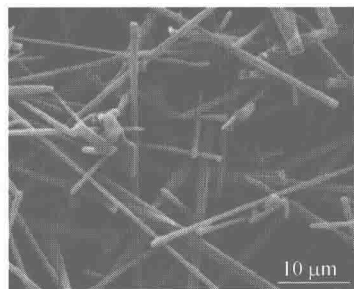


图 1-1 β -SiC_w SEM 图像

1.3.2 SiC 晶须制备技术

按引入碳的来源不同将 SiC_w 制备方法分为气相碳源法、液相碳源法和固相碳源法。

1. 气相碳源法

气相碳源法是指用含 C 气体与含 Si 气体反应,或分解一种含 C 和 Si 化合物的有机气体来合成 SiC_w,具体合成 SiC_w 方法包括有机 C、Si 化合物热分解反应、Si 的卤化物与烃类的还原合成反应、碳化物与硅化物的化学气相沉积法等,其中化学气相沉积法最为普遍。通常 CVD 制备 SiC_w 工艺中需使用 Fe、Ni 等金属作为催化剂,反应后金属催化剂残留于晶须顶端。生长温度和反应室气压条件对化学气相沉积生长 SiC_w 的直径影响较大,当生长温度为 1250℃,反应室总气压为 13.3kPa 时, SiC_w 的直径较大,弯曲度小。用 SiCl₄ 与烃类在由 Cu、Mo、W 和Ⅷ族金属(Fe、Ni 等)组成的复合催化剂作用下反应,获得直径大于 1 μm 的纯 SiC_w,该法获得的 SiC_w

纯度较高,目前仅限于实验室研究阶段。吴艳军等直接在溅射有 Fe 纳米薄膜的 Si 衬底上,利用微波等离子体化学气相沉积法合成沿(111)方向的 SiC 纳米晶须。基底温度为 800 ~ 1000℃时,Fe 薄膜为 9 ~ 100nm 厚范围内都可制备纳米晶须,且晶须直径随着 Fe 纳米薄膜厚度增大而增大,但直径比 Fe 薄膜厚度小,Fe 薄膜的厚度限制晶须的直径。H. J. Choi 等以 CH_3SiCl_3 为原料,选择 Al 作为催化剂,制备直径为 20 ~ 50nm、长为数微米的 SiC_w 。该法反应设备简单,便于操作,反应过程中无腐蚀性和毒性大的中间产物,但生产率低,成本高,难以实现大规模生产。

2. 液相碳源法

液相碳源法即用特定的含碳材料作为先驱体在一定条件下水解,形成溶胶,经溶剂挥发和加热处理,使溶胶转变成网状结构的凝胶,再经适当处理形成晶须。蔡长秀等利用溶胶—凝胶法制备 SiC_w ,研究不同炭黑与 SiO_2 的摩尔比及合成温度对 SiC_w 形成的影响。炭黑与 SiO_2 的摩尔比为 3.3 : 1、热处理温度为 1600℃时, SiC_w 生成量最高,晶须直径分布均匀。溶胶—凝胶法具有工艺简单、操作方便等优点,但晶须易团聚,分散性和结晶度差等问题函需解决。

3. 固相碳源法

固相碳源法是指在高温下使含 C 和含 Si 的固态材料变成气相,反应合成 SiC_w ,主要包括碳热还原法和碳纳米管限域法两类。以 SiO_2 和 C 为原料,利用碳热还原反应生成 SiO 和 CO,以金属做催化剂合成 SiC_w 。万隆等以工业 Si 溶胶和炭黑为主要原料,用溶胶—凝胶法和碳热还原法合成了 SiC 晶须,获得的产物中 SiC 的质量分数高于 95%, SiC_w 质量分数高于 74%。 SiC_w 为直线形,具有光滑的表面,直径为 0.2 ~ 0.5 μm ,长径比为 50 ~ 200。碳纳米管限域法是以碳纳米管做模板,用 Si 和 SiO_2 粉末混合反应生成 SiO, SiO 再与碳纳米管反应生成 SiC_w 。以炭化稻壳为原料(SiO_2 的质量分数为 40% ~ 45%, C 质量分数为 55% ~ 60%),加入催化剂,通入 Ar 气保护,用真空通气高温烧结炉在 1650℃利用碳还原法合成 SiC_w 。Zhou D 等利用碳纳米管限域法合成了直径为 2 ~ 30nm 的 SiC_w ,该法制备的晶须纯度很高,但由于碳纳米管价格昂贵、产量较低等,难以批量生产。以稻壳为原料合成 SiC_w 是目前主要的研究焦点,稻壳既做硅源又做碳源,而经酸处理和炭化的稻壳分散状态较好,可在较低温度、较短时间内与碳接触产生细微分散的 SiC_w 。温度、时间、气氛和催化剂都影响 SiC_w 的数量和质量,在稻壳热解工艺中有 SiC_w 形成、SiC 多晶形成、非晶 Si 结晶、石墨从非晶 C 中析出等反应。

1.4 SiC 一维纳米材料

1.4.1 一维 SiC 纳米材料性质

一维纳米材料是指三维之中有两个维度尺寸在 1 ~ 100nm 之间的新型纳米材

料。相对于其他维度的纳米材料,一维纳米材料有两个量子局限方向,具有一些独特的物理性能。一维纳米材料除具有表面效应、量子尺寸效应和小尺寸效应等外,还具有优异的热稳定性、机械性、电子传输和光子传输性、光学性质、光电导和场发射效应等。

1. 电学性能

SiC 具有较高的临界击穿电场、高热导率和饱和电子迁移率等特点,适合于制造大功率、高温、高频和抗辐射的半导体器件。SiC 热导率是 Si 的 3 倍, SiC 材料优良的散热性有助于提高器件的功率密度和集成度。SiC 材料形态决定其禁带宽度的大小,但均大于 Si 和 GaAs 的禁带宽度,降低 SiC 器件的泄漏电流,加上 SiC 的耐高温特性,使得 SiC 器件在高温电子工作领域优势明显。因其具有高硬度和高化学稳定性等特点,使得 SiC 材料能胜任恶劣的工作环境。一维 SiC 纳米材料具有较高的禁带宽度,可由间接带隙半导体转变为直接带隙半导体,高强高韧等特点;适用于制造在恶劣环境下使用的电子器件。

2. 场发射性能

场发射是指电子自固体表面逃逸到真空的量子力学隧穿现象。在外加电场作用下,固体的表面势垒被压低减薄,使电子有一定几率穿透这一势垒至真空。从固体中发射电子分为热电子发射、光电子发射和次级电子发射三类,这些均需要给电子提供大于逸出功的额外能量才能发生。场电子发射的特点是无需给电子提供额外能量就能发射出来。典型的场发射应用实例是冷阴极,冷阴极具有电子能量分布窄、耗能低、稳定性高等特点,被广泛用于显示器电子枪、扫描电镜电子枪、微波功率放大器等领域。作为理想的场发射体材料应满足以下几个要求:①发射体材料易于发射电子;②发射体材料是高熔点材料,因为发射体工作时通过的电流密度很大,容易使局部温度过高;③发射体材料化学稳定性好,因为发射体工作时局部温度较高,易与器件内残余气体反应,为了保证发射体正常工作,必须要求选用化学稳定性好的高熔点材料;④发射体材料具有一定的耐离子轰击能力,因为发射体工作时器件内残余气体电离产生正离子,并与发射体阴极轰击碰撞,降低发射体使用寿命。

目前,场发射体材料的制造工艺通常以蒸发和刻蚀等为主。根据使用条件不同,将其制作成单个发射体或发射体阵列,并使其端部具有微尖结构。碳纳米管等一维纳米材料本身就具备场发射应用所需的尺寸要求,综合考虑热导率、化学稳定性及机械强度等因素,碳纳米管等一维纳米材料有望部分或全部取代目前的硅材料成为新一代场发射材料。近年来碳纳米管场发射阴极阵列等材料已商业化,继碳纳米管之后,如 ZnO、Si、In₂O₃ 和 SiC 等其他一维纳米材料的场发射性能研究工作相继开展。SiC 材料具有热稳定性好、化学稳定性高和优异的力学性能等特点,使其不易在场发射状态下发热,高的热导率也会使其在大发射电流密度下迅速散热来保护器件。SiC 具有较低电子亲和势、较低的功函数和高长径比的几何构

型,很容易获得极高的场增强因子。作为场发射材料,将一维纳米材料作为阴极,金属作为阳极,在高真空度和一定温度下获得尽可能低的开启电压、阈值电压等数值。一维 SiC 纳米材料具有低的开启电压和阈值电压,高电流密度,场发射性能较为稳定,是一种非常理想的场发射阴极材料,在场发射显示器方面具有广阔的应用前景。

3. 光催化性能

自 1990 年 Y. Nariki 开始研究 SiC 纳米颗粒的光催化性能以来,科研人员针对 SiC 纳米材料开展了深入的研究。SiC 纳米材料表现出显著的量子尺寸效应,导带和价带变成分立的能级,带隙变宽,价带电位变得更正,导带电位变得更负。当获得能量足够强的光照时, SiC 受激发产生的电子—空穴对的氧化和还原能力增强。纳米材料的比表面积很大,其吸附污染物的能力强。纳米材料表面效应使 SiC 材料表面存在大量的氧空穴,反应活性大大提高。一维 SiC 纳米材料是目前最具发展潜力的光催化剂材料之一,光催化领域材料的研究多集中在紫外光波段上,而可见光范围内的光催化研究相对较少。当光催化剂的禁带宽度大于 3.0eV 时,不能吸收可见光。光催化剂表面修饰技术(如金属或非金属加载、离子掺杂、染料敏化、复合光催化剂等)的发展促进了在可见光条件下的制氢能力。目前报道的可见光条件下光催化剂表面修饰材料体系包括 TiO_2 系列、多元硫系列以及非氧化物氮系列等。其中, TiO_2 系列包括染料敏化载 Pt - TiO_2 、载 Au - SrTiO_3 、Cr 修饰 SrTiO_3 、B/N 共修饰 TiO_2 、Rh/Sb 共修饰 TiO_2 、Cr/Fe 共修饰 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、Eosin Y - 敏化 - N 修饰 TiO_2 、染料敏化 TiO_2 、CdS/ TiO_2 复合光催化剂等;多元硫系列包括 ZnIn_2S_4 、 $\text{ZnS} - \text{CuInS}_2 - \text{AgInS}_2$ 、 AgIn_5S_8 、 Cu_2WS_4 等;而非氧化物氮系列包括 C_3N_4 和 GaN 等。多元硫系列光催化剂存在不稳定和光腐蚀等难以解决的问题,而非氧化物氮光催化剂则存在产氢效率低等问题;学者们正逐渐开展 SiC 纳米材料光催化行为的研究。周伟民等利用热蒸发法合成了非晶硅涂覆的单晶 $\beta - \text{SiC}$ 纳米线,系统研究表面处理技术对 $\beta - \text{SiC}$ 纳米线光催化性能的影响,研究紫外线光照时间对 $\beta - \text{SiC}$ 纳米线催化降解乙醛速度的影响。与未经 HF 处理相比, $\beta - \text{SiC}$ 纳米线的乙醛降解速度有所降低。未经 HF 处理的 $\beta - \text{SiC}$ 纳米线表面存在纳米级尺寸的非晶态 SiO_2 薄膜,将有利于乙醛气体的吸附,加速光降解反应效率。捕获 SiC 纳米线导带中激活的电子和 SiC 价带上残留的微孔是带有 SiO_2 涂层的 SiC 纳米线高效率光催化乙醛的本质。

4. 光致发光性能

SiC 和 GaN 等半导体材料,作为第三代宽禁带半导体材料在蓝光发射方面优势独特,已成为半导体材料领域的研究热点。由于 SiC 具有固有的间接带隙,用 SiC 制成的 LED 发蓝光的量子效率仅为 $1 \times 10^{-4}\%$,发光效率只有 $1.4 \times 10^{-6} \text{ lm/W}$ 。SiC 是一种宽带隙半导体,不同的结晶状态有不同的带隙,可用做不同颜色发光材料。例如,六角晶体 SiC 的带隙约为 3eV,用做蓝光 LED 的发光材料。立方晶体