

# Study on the Purification and the Field Emission Properties of SiC Nanowires

A-lan Meng<sup>1</sup>, Wei-peng Ren<sup>2</sup>, Zhen-jiang Li<sup>\*2</sup>, Meng Zhang<sup>2</sup>, Shi-bin Sun<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Eco-chemical Engineering, Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, QUST, Qingdao, China

<sup>2</sup> College of Electromechanical Engineering, QUST, Qingdao, China

Email: zjli126@126.com

**Abstract:** In this paper, homemade SiC nanowires prepared via chemical vapor reaction was purified by calcination in combination with subsequent HF etching processing. The products were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and selected area electron diffraction (SAED), and then the field emission (FE) properties of the unpurified and purified SiC nanowires were measured. Results suggested that the SiC nanowires presented well-distributed and their curvature were reduced after being purified, in addition, SiC nanowires separated from each other instead of felting together, FE properties were improved, with turn-on and threshold fields decreased by 1.1V/ $\mu\text{m}$  and 0.6V/ $\mu\text{m}$ , respectively.

**Keywords:** SiC nanowires; purification; field emission (FE) properties.

## SiC 纳米线的纯化及场发射性能研究

孟阿兰<sup>1</sup>, 任维鹏<sup>2</sup>, 李镇江<sup>\*2</sup>, 张猛<sup>2</sup>, 孙士斌<sup>2</sup>

<sup>1</sup>教育部生态化工重点实验室, 青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛, 中国, 266042

<sup>2</sup>青岛科技大学机电工程学院, 青岛, 中国, 266061

Email: zjli126@126.com

**摘要:** 本文采用高温煅烧与氢氟酸酸洗相结合的方法对化学气相法自制的 SiC 纳米线进行了纯化处理, 并利用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、选区电子衍射 (SAED) 对所得产物进行了表征, 并对其场发射性能进行了研究。结果表明, 纯化处理后的 SiC 纳米线弯曲度明显降低且呈现均匀分布, 此外, SiC 纳米线之间明显分开没有粘结, 其场发射性能也得到改善, 开启电场和阈值电场分别比纯化前降低了 1.1V/ $\mu\text{m}$  和 0.6V/ $\mu\text{m}$ 。

**关键词:** SiC 纳米线; 纯化; 场发射性能

## 1 引言

SiC 纳米线是一种性能优异的半导体材料, 具有宽带隙、高熔点、高热导率和抗辐射等优点, 在制备纳米材料电子器件、复合材料构件和表面纳米增强复合材料等方面具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。目前包括碳还原法<sup>[3]</sup>、激光烧蚀法<sup>[4]</sup>、化学气相反应法<sup>[5]</sup>等多种制备方法被开发, 但制备过程中所产生的杂质 (碳颗粒、硅颗粒、SiO<sub>2</sub> 氧化物等) 对其性能研究和应用带来了很大障碍。因此, 为了更好的进行 SiC 纳米线的性能测定及应用研究, 对

**基金项目:** 国家自然科学基金(50972063, 50572041); 山东省自然科学基金(Y2007F64); 山东省科技攻关计划(2006GG2203014); 山东省教育厅科研发展计划(J06A02); 青岛市应用基础研究项目(09-1-3-27-jch); 青岛市关键技术重大攻关计划(09-1-4-21-gx)

其进行纯化是十分必要的。目前, 有关碳纳米管的纯化研究进行得较多<sup>[6-9]</sup>, 而对 SiC 纳米线的纯化研究却很少, 尤其是纯化对其场发射性能的影响尚未见报道。本文采用高温加热与氢氟酸酸洗相结合的方法, 对本课题组研究出的化学气相反应法制备的 SiC 纳米线进行纯化。并对纯化处理前后产物的场发射性能进行了研究, 结果表明经过纯化处理后的 SiC 纳米线基本上已去除了杂质, 场发射性能得到明显改善。

## 2 实验部分

将制备好的产物放入高温电阻炉中, 升温至 300~1200℃, 保温 0.5~3h。冷却至室温后, 将其放入不同浓度(0.5~2mol/L)的氢氟酸溶液中, 浸泡 0.5~5h,

用蒸馏水冲洗，自然晾干得到纯化后的 SiC 纳米线。

场发射性能测试于室温下在超高真空室中进行。实验中控制真空度为  $1.0 \times 10^{-5}$ - $1.0 \times 10^{-6}$  Pa，阳极铜棒直径为 4mm，阳极（铜棒）和阴极（SiC 纳米材料）之间的距离（Gap）为 700 $\mu$ m，电压控制在 0~5kV。

### 3 结果与讨论

通过研究煅烧温度，保温时间，氢氟酸溶液浓度，酸洗时间等各工艺参数对纯化效果的影响规律，得到最佳纯化工艺为：加热温度 900 $^{\circ}$ C，保温时间 2 小时，氢氟酸溶液浓度 1.5mol/L，酸洗时间 4h。图 1 是纯化前后 SiC 纳米线的扫描电镜（SEM）照片，其中，图 1a 为纯化前的产物照片，图 1b 为纯化后的产物照片。

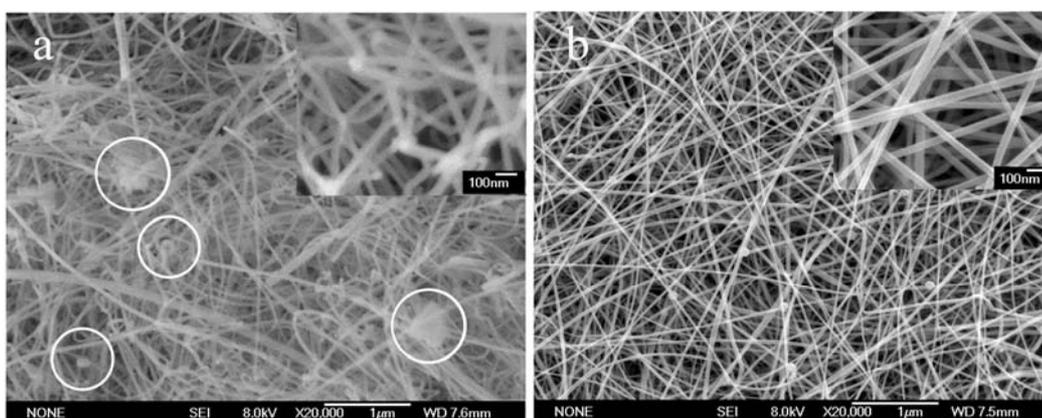


Figure 1. SEM images of 1-D SiC nanomaterials: a-without purification; b-purified

图 1. SiC 纳米线的 SEM 照片: a-纯化前; b-纯化后

同程度的弯曲，同时，纳米线表面 SiO<sub>2</sub> 非晶层的粘合使得纳米线互相粘结；纯化后，SiO<sub>2</sub> 包覆层被溶解掉，SiC 纳米线上原有的应力也随之消失，所以纯化后 SiC 纳米线呈现近直线状（少部分仍有弯曲现象），同时，互相粘结的纳米线也被彼此分开。因此，纯化后 SiC 纳米线从弯曲粘结状变为近似直线状（见图 1b）。SiC 纳米线的分布从不均匀到均匀，是由于纯化后杂质颗粒和 SiO<sub>2</sub> 包覆层的消失使得 SiC 纳米线均呈近直线状，并且自由分布，产物中不同区域的相同大小空间内的纳米线数目也基本相等。由此可见，本文采用的 SiC 纳米线的纯化技术具有较好的效果，这对 SiC 纳米线的后续分散及应用具有重要价值。

图 2 是 SiC 纳米线纯化处理前（a）和纯化处理后（b）的透射电镜（TEM）照片。由图 2a 可以看出，产物中有颗粒状（块状）杂质，纳米线呈现“核壳”状

由图可以看出，产物均为线状，长度约为几微米到几十微米。纯化前产物表面散布着不同粒径的固体小颗粒（见图 1 中圆圈所标区域，此即为碳颗粒等杂质），纳米线明显弯曲且分布不均匀，此外，还有不同程度的粘结现象，SiC 纳米线的直径在 30-60nm 之间。经纯化后，SiC 纳米线分布较均匀（见图 1b），纳米线之间无粘结现象，彼此之间明显分开，弯曲度明显降低，直径在 20-30nm 之间。

SiC 纳米线直径的减小可能是因为纳米线纯化处理过程中表面 SiO<sub>2</sub> 包覆层的消失所致。纯化前 SiC 纳米线表面包覆一层 SiO<sub>2</sub> 非晶层，SiO<sub>2</sub> 非晶层的包覆使 SiC 纳米线各部位所受应力不同，所以纳米线出现不

结构，其中心部位相对较亮，直径为 20-40nm，外部

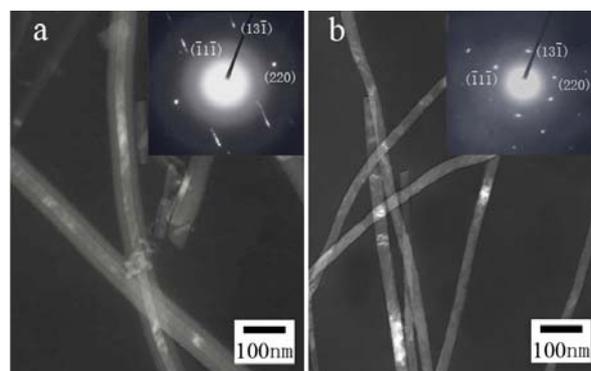


Figure 2. TEM images of 1-D SiC nanomaterials: a-without purification; b-purified

图 2. SiC 纳米线的 TEM 照片: a-纯化前; b-纯化后

直径为 25-60nm, 据本课题组以前的实验结果<sup>[10,11]</sup>可知, 这是 SiC 纳米线晶体, 纳米线外层部分颜色略暗, 形成包覆层, 电子衍射花样 (见图 2a 插图) 中除了 SiC 晶体的衍射斑点外, 还出现了非晶衍射环, SiC 纳米线外部包覆的为 SiO<sub>2</sub> 等非晶氧化物。纯化后 SiC 纳米线十分纯净 (见图 2b), 团簇状颗粒基本消失, 不再含有杂质, 可以清晰地观察到 SiC 纳米线呈线状或棒状, 而且表面光滑, 长度、粗细均匀, 直径为 20-35nm, 与图 2a 中纳米线的心部直径相近, 衍射花样中只有 SiC 晶体的衍射点阵, 对比图 2a, b, 说明了 SiC 纳米线经过纯化处理后, 表面掺杂和附着的碳颗粒等杂质及 SiO<sub>2</sub> 等包覆层已经被去除, SiC 纳米线本身受到的损害很小, 仍然为结晶较好的 SiC 晶体。

图 3 为 SiC 纳米线的场发射性能曲线 (J-E 和 F-N 特性曲线)。由图 3 可以看出, 纯化前后 SiC 纳米线的 J-E 曲线都近似呈指数型曲线, 且 F-N 曲线近似直线性, 这说明产物的场发射现象基本符合 F-N 理论, 其场发射电流基本来自于合成产物——SiC 纳米线。纯化前产物的 FN 曲线出现两段直线, 原因是电场强

度较低时, SiO<sub>2</sub> 包覆层阻碍电子发射, 产生的场发射电流较小, 场效应增强因子变小, 导致 FN 曲线斜率较大且线性变化不明显; 而当电场强度较高时, 电子具有的能量较大, SiO<sub>2</sub> 包覆层的阻碍作用可忽略, 表现为场发射电流呈指数型增长, 其 FN 曲线斜率较小且较好地符合直线性。按照开启电场和阈值电场的定义 (在场发射电流密度分别达到 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  和 10 $\text{mA}/\text{cm}^2$  时对应的电场强度, 分别被定义为开启电场和阈值电场), 未处理试样的开启电场和阈值电场分别为 3.6V/ $\mu\text{m}$  和 7.3V/ $\mu\text{m}$ , 纯化处理后试样的开启电场和阈值电场分别为 2.5V/ $\mu\text{m}$  和 6.7V/ $\mu\text{m}$ , 这两个数值均低于未处理前试样 (开启电场降低 1.1V/ $\mu\text{m}$ , 阈值电场降低 0.6V/ $\mu\text{m}$ )。且在相同电场强度下, 纯化后的 SiC 纳米线具有更大的场发射电流。这是因为氢氟酸可以除去杂质并使 SiC 纳米线表面包覆的 SiO<sub>2</sub> 被去除, 使得电子逸出功减小, 电子更容易逸出。并且, 纯化后纳米线表面变得粗糙, 出现了大量的缺陷部位, 为电子逸出提供有利场所 (尖端部位), 有利于电子逸出。

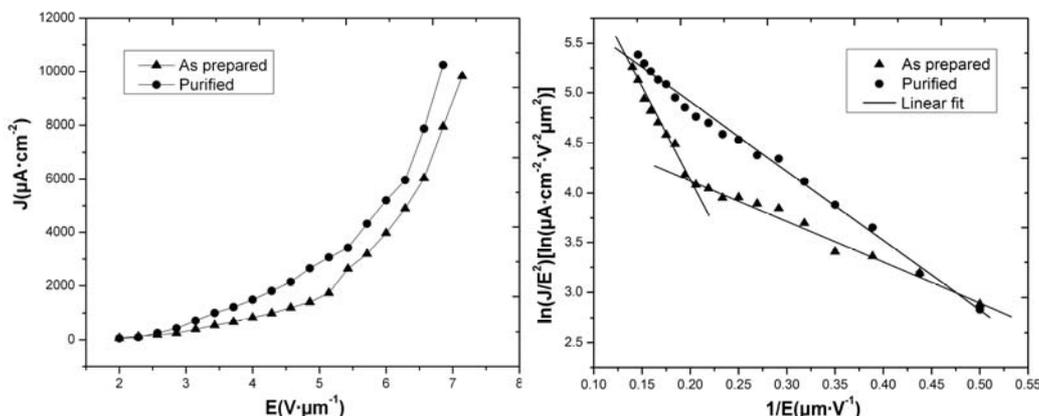


Figure 3. J-E and F-N characteristics of the 1-D SiC nanomaterials

图 3. SiC 纳米线的 J-E 和 F-N 特性曲线

## 4 结论

采取高温煅烧和氢氟酸酸洗相结合的方法可以对化学气相反应法制备的 SiC 纳米线进行纯化处理。经过纯化处理后的 SiC 纳米线分布均匀, 碳颗粒等杂质以及表面的 SiO<sub>2</sub> 包覆层被去除, 纳米线变得平直, 彼此分开, 几乎没有粘结现象。纯化后开启电场为 2.5V/ $\mu\text{m}$ , 比纯化前降低了 1.1V/ $\mu\text{m}$ , 阈值电场为 6.7V/ $\mu\text{m}$ , 比纯化前降低了 0.6V/ $\mu\text{m}$ , 经过纯化处理,

SiC 纳米线的场发射性能得到明显改善。本论文为 SiC 纳米线的纯化及其场发射性能的改善提供了一个有效的途径, 为深入开展 SiC 一维纳米材料的分散和应用研究奠定了基础。

## 5 致谢

本论文的研究工作得到了以下基金的支持: 国家

自然科学基金(50972063, 50572041); 山东省自然科学基金(Y2007F64); 山东省科技攻关计划(2006GG2203014); 山东省教育厅科研发展计划(J06A02); 青岛市应用基础研究项目(09-1-3-27-jch); 青岛市关键技术重大攻关计划(09-1-4-21-gx)。在此, 我们表示衷心感谢。

## References (参考文献)

- [1] P. Amoros, D. Beltran, C. Guillem, and J. Latorre. Synthesis and characterization of SiC/MC/C Ceramics (M=Ti, Zr, HF) Starting from Totally Non-oxidic Precursors [J]. *Chem. Mater.* 2002, 14 (4): 1585-1590.
- [2] Renbing Wu, Yi Pan, Guangyi Yang, Mingxia Gao, Lingling Wu, Jianjin Chen, Rui Zhai, and Jing Lin. Twinned SiC Zigzag Nanoneedles [J]. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111(7):6233-6237.
- [3] G. W. Meng, L. D. Zhang, C. M. Mo, S. Y. Zhang, Y. Qin, S. P. Feng, and H. J. Li. Preparation of  $\beta$ -SiC nanorods with and without amorphous SiO<sub>2</sub> wrapping layers [J]. *J. Mater. Res.* 1998, 13:2533-2538
- [4] Shi Wenheng, Zheng Yufeng, Peng Hongying, Wang Ning, Lee Chunsing, Lee Shuit-Tong. Laser Ablation Synthesis and Optical Characterization of Silicon Carbide Nanowires [J]. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, 83(12): 3228-3230.
- [5] Li Zhenjiang, Zhang Jinli, Meng Alan, et al. Large-Area Highly-oriented SiC Nanowire Arrays: Synthesis, Raman, and Photoluminescence Properties [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(45): 22382-22386
- [6] Hu H, Zhao B, Itkis M. E, Haddon R. C. Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes [J]. *J. Phys. Chem.* 2003, 107(50): 13838-13842.
- [7] Wang Xinqing, Wang Miao, Li Zhenhua, et al. Study on Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 19(6): 594-598
- [8] Tobias G, Shao L, Salzmann C. G, Huh Y, Green M. L. H. Purification and Opening of Carbon Nanotubes Using Steam [J]. *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110(45): 22318-22322.
- [9] Ma J, Wang J. N. Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes by a Highly Efficient and Nondestructive Approach [J]. *Chem. Mater.* 2008, 20(9): 2895-2902.
- [10] Alan Meng, Zhenjiang Li, Jinli Zhang, Li Gao, Hejun Li. Synthesis and Raman scattering of  $\beta$ -SiC/SiO<sub>2</sub> core-shell nanowires [J]. *Journal of Crystal Growth.* 2007, 308: 263-268.
- [11] C. S. Wang, J.L. Zhang, A.L. Meng, Z.J. Li. Large-scale synthesis of  $\beta$ -SiC/SiO<sub>x</sub> coaxial nanocables by chemical vapor reaction approach [J]. *Physica E.* 2007, 39: 128-132.