

SiC 纳米线的合成与表征

乔小晶, 李妍, 李旺昌, 任庆国

(北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 以葡萄糖、硅粉为原料, 采用水热法与焙烧结合成功地制备出一维 SiC-SiO₂ 纳米线, 与常规 SiC 纳米线的制备方法相比, 该法焙烧温度低, 操作简单. 运用红外特征光谱、扫描电子显微镜、X 射线粉末衍射、原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 对其研究. 结果表明: 所制得的纳米线为 SiC-SiO₂ 复合的核-壳结构, SiC 纳米线的外层均匀地包覆上了一薄层 SiO₂. 纳米线长度几到几十微米不等, 直径 200 nm 左右, 球形纳米颗粒生长在纳米线上. 这些球形颗粒为碳化硅和无定形硅氧化物. 根据试验结果, 分析了该方法制备 SiC 纳米线的生长机理为气-液-固反应.

关键词: 纳米线; 碳化硅; 葡萄糖; 水热法; 焙烧

中图分类号: TB 332

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2013)04-0599-05

Synthesis and Characterization of SiC Nanowires

QIAO Xiao-jing, LI Yan, LI Wang-chang, REN Qing-guo

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: SiC-SiO₂ nanowires are synthesized by hydro-thermal and calcination methods using glucose and silicon. SiC nanowires can be synthesized at lower temperature more easily, compared with other methods. The morphology and structure of the nanowires were characterized by FTIR spectra, scanning electron micrograph (SEM), X-ray diffraction (XRD), and atomic force microscope (AFM). The SiC nanowires are wrapped with a uniform layer shell of SiO₂ and the structure of the nanowires is SiC-SiO₂ core-shell structure. The diameter of the nanowires is about 200 nm and length up to several microns. Spheres consisted of SiC and SiO₂ coexist in the nanowires. The SiC nanowires are formed by multiple vapor-liquid-solid (VLS) mechanism.

Key words: nanowire; SiC; glucose; hydro-thermal method; calcination

半导体纳米材料由于自身所特有的光学、电学性质以及高表面活性引起了科技界的广泛关注, 在纳米传感器、场发射显示器件等各种纳米电子器件及合成其他纳米材料等方面的应用研究已取得了一定的成果, 极有可能成为纳米电子学领域的一种极有应用潜力的新材料^[1-3]. SiC 由于具有优越的力学、热学、电学性能, 以及高的物理与化学稳定性、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^[4-5]. 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^[6-7]、高频感应热法^[8]、直接加热法^[9]和化学气相沉积法^[10-11]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, 试验步骤繁琐.

笔者采用水热法制备了 SiC-SiO₂ 纳米线, 该方法不添加任何催化剂, 与常规 SiC 制备方法相比, 焙烧温度低且操作简单, 可重复性好. 采用扫描电子显微镜观察了所得纳米线的形貌, 利用 X 射线衍射

收稿日期: 2011-02-16.

基金项目: 国家部委项目(51305120302).

作者简介: 乔小晶(1961—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事隐身材料、无源干扰技术方面的研究, E-mail: lan6603@sina.com.

仪分析了产物的成分组成,利用原子力显微镜对试样进行了形貌、粒度累积分布、剖面和三维成像分析,并对 SiC 纳米线的生长机理作出推测与讨论。

1 试验

1.1 纳米线的制备

试验采用的原料是由国药试剂公司提供的纯度为分析纯的葡萄糖和平均粒径为 $6\ \mu\text{m}$ 的硅粉。

将 $12.5\ \text{g}$ 葡萄糖溶于 $250\ \text{mL}$ 蒸馏水中,添加 $1.75\ \text{g}$ 硅粉,超声分散 $30\ \text{min}$ 后置于 WHFSKTF-0.5L 型磁力搅拌反应釜中, $230\ ^\circ\text{C}$ 下反应 $3\ \text{h}$,试验过程中控制压力在 $4\ \text{MPa}$ 。抽滤、干燥后得到黑色粉末,为硅粉和碳源前躯体,取一定量的黑色粉末放入刚玉舟中,将刚玉舟放入管式炉 (SGM6813BK 型人工智能管式电阻炉) 内,密封后,抽真空,使管内真空度达 $-0.1\ \text{MPa}$,再以 $50\ \text{mL}/\text{min}$ 的速率通入 N_2 保护气,管内恢复常压后,以 $400\ ^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度加热至 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 后保温 $4\ \text{h}$,最后自然冷却至室温。

反应完成后,可在刚玉舟内收集到白色粉末。对该白色产物运用红外特征光谱、扫描电子显微镜、X 射线粉末衍射、扫描探针显微镜 SPM 进行分析。

1.2 分析与表征

用 Bruker Equinox-55 型傅立叶变换红外光谱仪测定试样的 FT-IR 光谱;采用 HITACHIS-4700 (含 EDS 能谱仪) 的扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 对试样的微观形貌和成分进行表征;试样的物相分析由 Rigaku D/max-2500 X 射线粉末衍射仪 ($\text{Cu}\ \text{K}_\alpha$, $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$) 得到,扫描速率 $0.02^\circ/\text{s}$,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$;用本原纳米仪器有限公司 CSPM5500 系列扫描探针显微镜 SPM (含原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM)) 对试样的形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 红外特征光谱分析

图 1 为合成样品的红外光谱图,其中 466 和 $1\ 114\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰归属于 Si—O 键的伸缩振动, 797 和 $914\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的反射带为 SiC 的剩余射线反射带^[12]。分析所得产物中含有 SiC 和 SiO_2 ,表明经过水热方法,在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 的相对较低温度下焙烧能合成 SiC,而文献[13-15]中报道的最低焙烧温度为 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 。

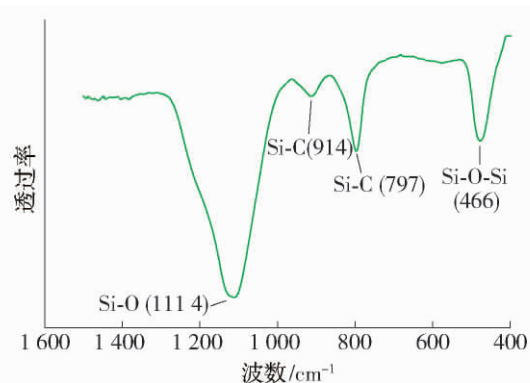


图 1 样品的红外谱线

Fig. 1 FTIR spectra of the sample

2.2 扫描电镜及能谱分析

图 2 为制得样品的 SEM 照片,从照片上可清晰地看到反应生成了絮状物质,絮状物质为纳米线。纳米线形状、尺寸分布均匀,长度几到几十微米、直径 $200\ \text{nm}$ 左右,交织呈网状、絮状,球形纳米颗粒生长在纳米线上,其组成成分如图 3 和表 1 的 EDS 能谱所示,所得样品中含有硅、氧和碳 3 种元素,其组成为 SiC、 SiO_2 和少量碳,因电子束穿透了导电胶,故少量的碳为导电胶中的碳元素。通过本文分析可得,所制得的纳米线为 SiC-SiO₂ 复合的核-壳结构, SiC 纳米线的外层均匀地包覆上了一薄层 SiO_2 。

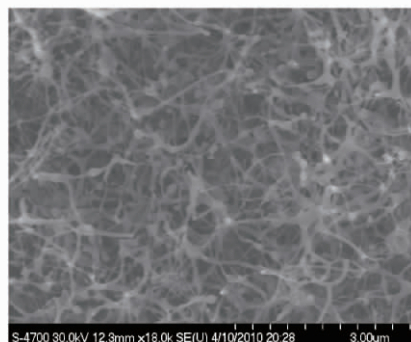


图 2 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of the sample

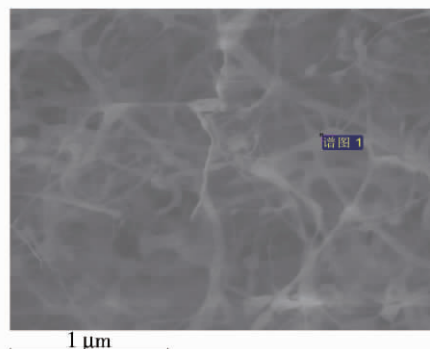


图 3 纳米线 EDS 能谱

Fig. 3 EDS spectrum of the nanowires

表1 图3谱图1处的能谱结果

Table 1 EDS results of spectrum 1 in Fig. 3

元素	w/%	x/%
C	27.99	39.63
O	36.63	38.94
Si	35.38	21.42
总量	100.00	100.00

2.3 X射线粉末衍射及纳米线生长机理分析

图4为SiC纳米线的XRD图谱,用MDI Jade5.0程序分析,表明所得产物为立方结构的 β -SiC(JCPDS card No. 2921129),在 $2\theta = 35.6^\circ$ 、 41.4° 、 60.0° 、 71.8° 出现了 β -SiC的特征峰,分别对应于(111)、(200)、(220)、(311)晶面.从XRD谱图中可看出除SiC外,产物中还含有 SiO_2 和Si.表明以硅和葡萄糖为原料,采用水热法在较低的焙烧温度 1200°C 下能合成出SiC,但是Si有剩余,以后需进一步研究以提高SiC的产率.

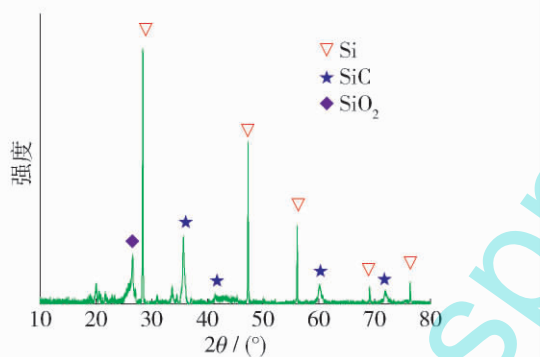


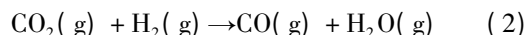
图4 纳米线的XRD图谱

Fig. 4 XRD pattern of the nanowires

对SiC纳米线的合成反应机理进行分析.炭前驱体炭化时产生 CO 、 CO_2 及 H_2O 等,在高温下水汽能加快硅的湿氧化速率,生成 SiO_2 ^[16-17],反应方程式为



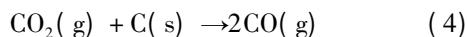
产生的 H_2 与 CO_2 发生反应生成水(见式(2)),也不断促进式(1)的进行.



CO 能与 SiO_2 反应生成 SiO ^[18]:

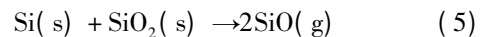


新产生的 CO_2 迅速消耗炭形成 CO 气体(反应如式(4)), CO_2 与 CO 的摩尔比足够低,使 SiO_2 减少成为可能,反应式(3)不断进行.

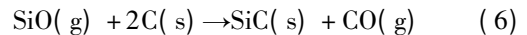


当在加热到 1200°C 时,Si与 SiO_2 发生下述反

应也会生成气态 SiO ^[19]:



反应式(3)和(5)产生的气态 SiO 与C和 CO 反应生成SiC,反应式见式(6)和(7).认为纳米线状SiC的形成是气相反应(7).



在相对较低的温度下生成SiC,硅粉中的杂质铁可能起到了催化作用^[20-22].纳米线生长的顶端类似于纳米粒子,纳米颗粒融化温度远低于其常规材料,故处于熔融状态,这种状态有利于原子的吸附、扩散和沉积.SiC的不断沉积,使得纳米线在线尖端生长较快并形成了纳米线状结构.SiC纳米线的生长为气-液-固(vapor-liquid-solid,VLS)生长机理.

在降温过程中,体系在较低温度下发生如下反应:



与反应(7)相比,温度小于 900°C 时式(8)的反应焓和吉布斯自由能更低,该反应在热力学上更易发生, SiO_2 的生成同时又阻止了纳米线在非一维方向的生长,因此生成了大量的SiC-SiO₂纳米线.

2.4 原子力显微镜分析

用原子力显微镜(AFM)对所得产物进行了粒度累积分布和三维形貌分析.采用轻敲模式,选取 $16\mu\text{m} \times 16\mu\text{m}$ 的区域进行形貌分析,如图5(a)所示,从图中可看出产物主要为絮状物质.对图5(a)左下角区域再次进行扫描,结果如图5(b)所示,选区大小为 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$,对图分析知:所得到的絮状物质为纳米线.对试样进行接触模式扫描如图5(c)所示,选区大小为 $21\mu\text{m} \times 21\mu\text{m}$,进行粒度累积分析,如图5(d)所示,SiC纳米线的平均直径为230nm.对图5(b)继续扫描,选区大小为 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$,形貌如图5(e)所示,从图上可看出纳米线的微观相貌,球形纳米颗粒共存于纳米线中,与以上SEM分析的结果一致,这些球形颗粒为SiC和无定形硅氧化物,三维图形如图5(f)所示.

2.5 应用前景分析

一维纳米材料在电学、光学、化学和热学等方面呈现出不同于体相材料的奇异特性,在晶体管、传感器、激光器和光催化等许多领域具有广泛的应用前景.在众多的一维纳米材料中,由于半导体纳米线的可控生长和组装,在新型的纳米光电子器件领域开启了实质性的应用潜能,备受研究者的关注.硅基纳米线因具有独特的半导体、力学、光学等性质而

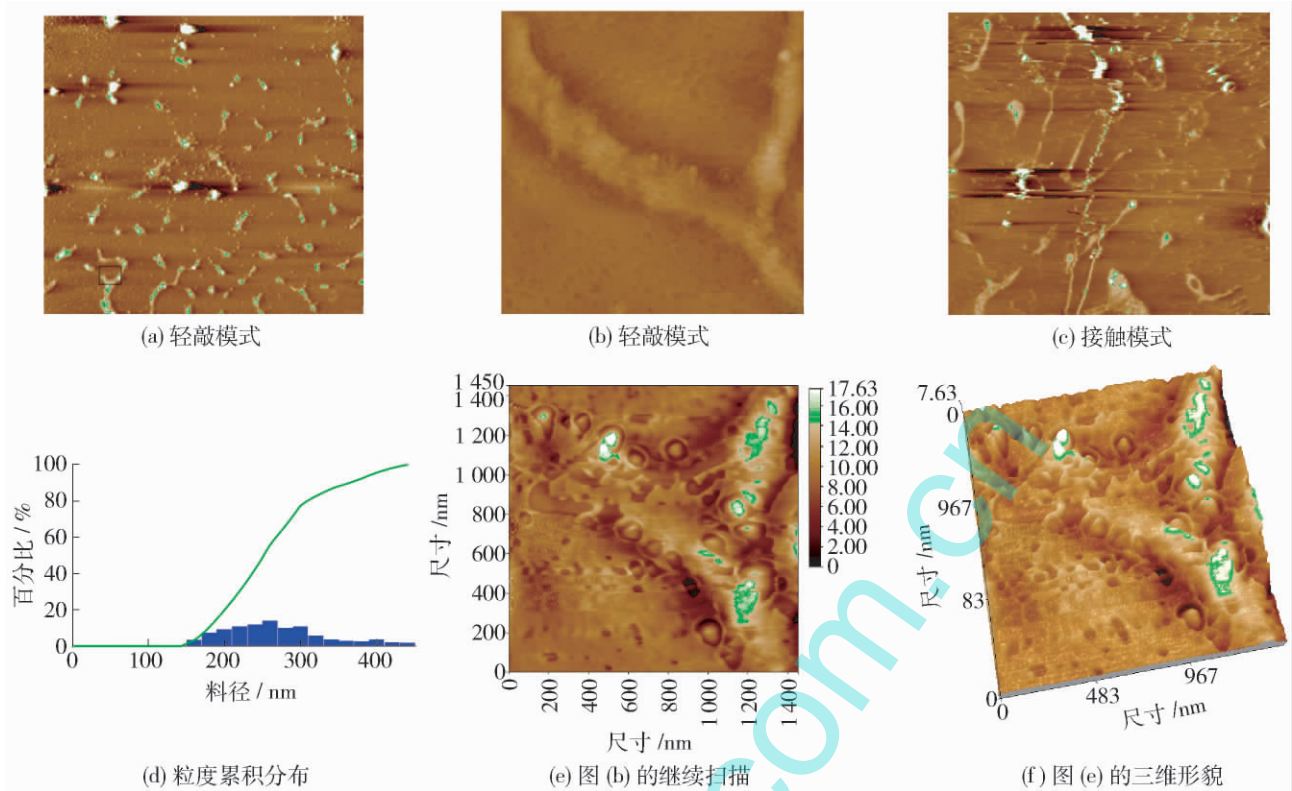


图5 纳米线的 AFM 分析

Fig. 5 AFM images of the nanowires

在纳米器件如一维量子传感器、发光二极管和光敏检测器件等方面有广阔的应用前景。

3 结论

1) 本文用水热法以葡萄糖和硅粉为原料,在 1 200 °C 下焙烧得到了 SiC-SiO₂ 纳米线。原料及制备方法简单,未使用任何催化剂,反应机理为多重气-液-固反应。

2) 纳米线的结构是 SiC 外包覆了一薄层 SiO₂。纳米线长度几到几十微米,直径 200 nm 左右,并交织呈网状、絮状,球形纳米颗粒共存于纳米线中。反应中生成的 SiO₂ 对纳米线的生长起了一定的促进作用。

3) 硅基纳米线在纳米电子器件领域中具有广泛应用前景,有望在将来的纳米电子器件中获得实际应用。

参考文献:

[1] HOCHBAUM A I, CHEN R K, DELGADO R D, et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires [J]. *Nature*, 2008, 451: 163-167.
[2] SHEN G Z, BANDO Y, LIU B D, et al. Characterization

and field-emission properties of vertically aligned ZnO nanonails and nanopencils fabricated by a modified thermal-evaporation process [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16: 410-416.

[3] LEMIEUX M C, ROBERTS M, BARMAN S, et al. Self-sorted, aligned nanotube networks for thin-film transistors [J]. *Science*, 2008, 321(4): 101-104.
[4] ROGDAKIS K, LEE S Y, BESCOND M, et al. 3C-Silicon carbide nanowire FET: an experimental and theoretical approach [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2008, 55(8): 1970-1976.
[5] DEMIR G, RENFRO T E, GLOSSER R, et al. Optical characterization of *n*- and *p*-doped 4H-SiC by electroreflectance spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(18): 3540-3542.
[6] 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]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 379: 155-161.
[7] 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]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14464-14471.

- [8] ZHOU W M , YANG B , YANG Z X , et al. Large-scale synthesis and characterization of SiC nanowires by high-frequency induction heating [J]. *Applied Surface Science* , 2006 , 252: 5143-5148.
- [9] BAEK Y H , RYU Y H , YONG K J. Structural characterization of β -SiC nanowires synthesized by direct-heating method [J]. *Materials Science and Engineering: C* , 2006 , 26: 805-808.
- [10] WEI J , LI K Z , LI H J , et al. Growth and morphology of one-dimensional SiC nanostructures without catalyst assistant [J]. *Materials Chemistry and Physics* , 2006 , 95 (1) : 140-144.
- [11] FU Q G , LI H J , SHI X H , et al. Synthesis of silicon carbide nanowires by CVD without using a metallic catalyst [J]. *Materials Chemistry and Physics* , 2006 , 100 (1) : 108-111.
- [12] SPITZER W G , KLEINMAN D , WALH D. Infrared properties of hexagonal silicon carbide [J]. *Physical Review* , 1959 , 113(1) : 127-132.
- [13] 陈建军. 碳化硅纳米线的制备、性能与机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学材料与化工学院 , 2008.
CHEN Jian-jun. Preparation , propoties and mechanism of SiC nanowires [D]. Hangzhou: College of Material and Chemical Engineering , Zhejiang University , 2008. (in Chinese)
- [14] 周伟民. 一维碳化硅纳米材料的制备与性能的基础研究 [D]. 上海: 上海交通大学微纳米科学技术研究院 , 2007.
ZHOU Wei-min. Basic research on preparation and properties of one-dimensional SiC nanomaterials [D]. Shanghai: Research Institute for Micro/Nanometer Science and Technology , Shanghai Jiaotong University , 2007. (in Chinese)
- [15] 翟蕊 , 杨光义 , 吴仁兵 , 等. FeSi 熔体中 SiC 晶须的 VLS 生长 [J]. *复合材料学报* , 2007 , 24(5) : 97-102.
- ZHAI Rui , YANG Guang-yi , WU Ren-bing , et al. VLS growth of SiC whisker from FeSi flux [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica* , 2007 , 24(5) : 97-102. (in Chinese)
- [16] 龚佳 , 蒋益明 , 钟澄 , 等. Si 在水汽中氧化传质机制的 $H_2^{18}O/H_2^{16}O$ 同位素示踪研究 [J]. *物理学报* , 2009 , 58(2) : 1305-1309.
GONG Jia , JIANG Yi-ming , ZHONG Cheng , et al. Revealing the transport mechanisms of silicon oxidation by $H_2^{18}O/H_2^{16}O$ isotopic labeling [J]. *Acta Physica Sinica* , 2009 , 58(2) : 1305-1309. (in Chinese)
- [17] BHAT V K , PATTABIRAMAN M , BHAT K N , et al. The growth of ultrathin oxides of silicon by low temperature wet oxidation technique [J]. *Materials Research Bulletin* , 1999 , 34(10/11) : 1797-1803.
- [18] CHEN J J , PAN Y , WU R B. Synthesis , structure and photoluminescence of twinned SiC nanowires [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* , 2010 , 39(Suppl 2) : 90-94.
- [19] WANG N , TANG Y H , ZHANG Y F , et al. Si nanowires grown from silicon oxide [J]. *Chem Phys Lett* , 1999 , 299(2) : 237-242.
- [20] LEE J G , CUTLER I B. Formation of silicon carbide from rice hulls [J]. *Am Ceram Soc Bull* , 1975 (54) : 195-198.
- [21] NARCISO-ROMERO F J , RODRIGUEZ-REINOSO F. Synthesis of SiC from rice husks catalysed by iron , cobalt or nickel [J]. *J Mater Sci* , 1996 , 31(3) : 779-784.
- [22] ZHANG H F , WANG C M , WANG L S. Helical crystalline SiC/SiO₂ core-shell nanowires [J]. *Nano Letters* , 2002 , 2(9) : 941-944.

(责任编辑 吕小红)