

碳辅助 CVD 制备氧化硅纳米线及其光学性能

郑立仁^{1,2}, 黄柏标², 尉吉勇^{2,3}

(1. 泰山学院物理与电子科学系, 泰安 271021; 2. 山东大学晶体材料研究所, 晶体材料国家重点实验室,
3. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要 利用碳辅助 CVD 方法, 在 1100 ~ 1140 °C、常压、N₂/H₂ 气氛下, 以 Fe-Al-O 复合体系为催化剂, 在石英衬底上制备了大量非晶氧化硅纳米线. 该纳米线直径为 20 ~ 200 nm, 长数百微米. 利用透射电镜、扫描电镜及电子能谱对氧化硅纳米线的形貌及组分进行了表征与分析; FTIR 光谱显示了非晶氧化硅的 3 个特征峰 (482, 806 和 1095 cm⁻¹) 和 1132 cm⁻¹ 无序氧化硅结构的强吸收峰. 氧化硅纳米线的光致发光光谱 (PL) 表明其具有较强的 438 nm 荧光峰.

关键词 SiO_x (x ≤ 2) 纳米线; 碳辅助 CVD 方法; FTIR 光谱; 光致发光

中图分类号 O612.6

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)02-0250-05

自 1991 年 Iijima^[1] 发现准一维材料纳米碳管以来, 碳纳米管以及其它准一维纳米材料 (如金属纳米线、硅纳米线和氧化硅纳米线等) 由于具有优越的机械、物理、化学性质及潜在应用前景而备受关注. 一维纳米材料又是研究电子传输行为、光学特性和力学性能等物理性质的尺寸和维度效应的理想系统, 在构筑纳米电子和光电子器件等集成电路和功能性元件中充当非常重要的角色, 是当前纳米材料领域的研究热点^[2]. 准一维氧化硅纳米材料在光致发光、低维波导及光学器件纳米埋层连接等方面具有重要意义^[3-5], 在近场光学显微镜和集成光学器件的连接上有望得到应用. 近年来, 人们应用不同的方法 [化学气相沉积 (CVD)^[6,7]、激光刻蚀^[5,8] 和碳辅助法^[9-11] 等] 制备了多种形貌、高度定向排列的氧化硅纳米线, 并对氧化硅一维纳米材料的发光性能进行了研究^[12-16]. 但是, 这些制备准一维氧化硅纳米材料的方法存在许多不足之处: (1) 在化学气相沉积方法中, 一般用硅片作为衬底, 实验对环境的真空度、保护气的纯度要求高; (2) 激光刻蚀方法中, 需用激光器提供刻蚀光, 但多数实验室不具备这种条件, 且激光器的维护也是繁琐的, 同时激光刻蚀方法要求的生长温度较高; (3) 在碳热辅助方法中存在生长温度高, 硅片衬底增加了成本以及对生长环境气压要求严格等问题. 在上述方法中, 一般用 Fe, Co, Au 及 Pb 等过渡金属作为催化剂, 这些金属通常熔点高、价格昂贵或有毒性.

本文利用成本低廉的活性碳粉与二氧化硅粉末为原料, 在 1100 ~ 1140 °C、常压和 N₂/H₂ 气氛下于水平管式炉中在石英片衬底上制备了大量非晶氧化硅纳米线.

1 实验部分

1.1 氧化硅纳米线的制备

取 SiO₂ 粉末与活性碳粉按一定比例混合, 放入玛瑙研钵中研磨, 使其均匀后, 装入石英舟. 取适量的 Al 粉和 Fe₂O₃ 粉末均匀混合, 放入石英舟内并平铺在 SiO₂ 粉与活性碳粉混合物的表面. 用石英片盖在石英舟上作为衬底, 将石英舟放入事先准备好的石英管中, 随后将其放入水平高温炉中 (保证石英舟处于高温区).

整个实验以 N₂/H₂ (H₂ 摩尔分数为 5.06%) 为保护气在常压下进行; N₂/H₂ 载气流量保持在 40 ~ 50 mL/min. 以 25 ~ 30 °C/min 的速率使管式炉升温到所需温度后保温 2 h. 反应完毕后, 继续以 40 ~ 50 mL/min 的速率通气, 直到高温炉内的温度降至室温. 在 1100 与 1140 °C 下, 石英片衬底的下表面分

收稿日期: 2008-04-08.

基金项目: 国家“九七三”计划 (批准号: 2007CB613302) 和国家自然科学基金 (批准号: 50721002, 10774091) 资助.

联系人简介: 黄柏标, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事半导体发光器件以及光催化材料研究. E-mail: bbhuang@sdu.edu.cn

别发现有白色膜和大约长 1~2 mm 的绒毛状白色产物。

1.2 测试仪器

利用 S-4800 扫描电镜(SEM)、JEM-100CX II 透射电镜(TEM)、NEXUS-670 傅里叶红外吸收谱仪(FTIR)和 FLS-920 光致发光光谱仪(PL)分别对产物的形貌、组分、结晶性和光学性质等进行了测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

图 1 示出了在 1100 和 1140 °C 下氧化硅纳米线的典型形貌。所制备的氧化硅纳米线具有 20~150 nm 的直径,长数百微米,表面光滑。纳米线形貌与用硅片衬底生长的氧化硅纳米线^[17,18]及用激光刻蚀

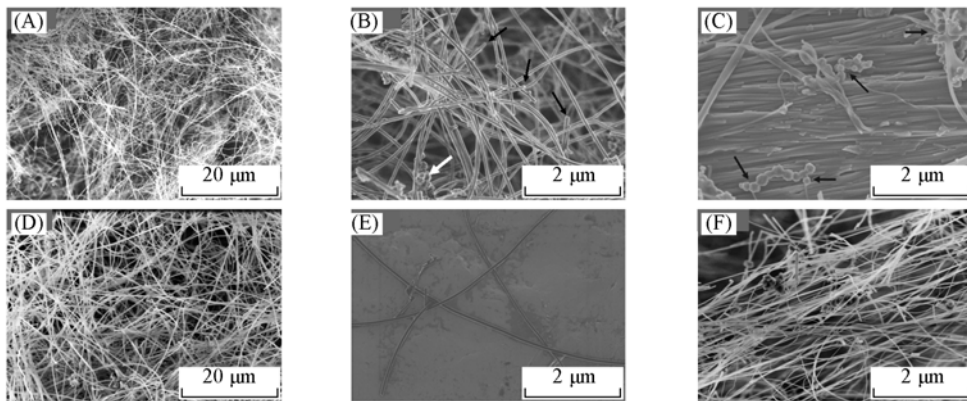


Fig. 1 SEM images of SiO_x nanowires prepared at 1100 °C (A—C) and 1140 °C (D—F)

法制备的氧化硅纳米线^[5]的形貌相似,且氧化硅纳米线上附着一些直径为 100~300 nm 的颗粒,这是 Al 粉与 Fe_2O_3 粉末反应的产物[图 1(B)白色箭头处];图 1(C)也显示产物中有很多这种颗粒,且纳米线从这些合金颗粒上生长(黑色箭头处),很显然氧化硅纳米线是遵循 V—L—S 机制生长。图 1(D)~(F)是 1140 °C 下生长的纳米线 SEM 照片。图中显示氧化硅的形貌与 1100 °C 下的氧化硅纳米线大体一致,但 1140 °C 下生长的氧化硅纳米线的直径比 1100 °C 的略粗,为 30~220 nm 左右,长度也更长(1~2 mm)。但由于样品在超声分散时,端口处催化剂颗粒与纳米线被超声波分开,而图 1(D)中的纳米线的端口没有催化剂颗粒(黑色箭头处)。

图 2 是一组 1100 和 1400 °C 下制备的氧化硅纳米线的 TEM 照片。照片显示氧化硅纳米线表面光滑,直径均一,这与图 1 结果一致。选区电子衍射(SAED, 见图 2 内右上角)表明这些纳米线是非晶的。

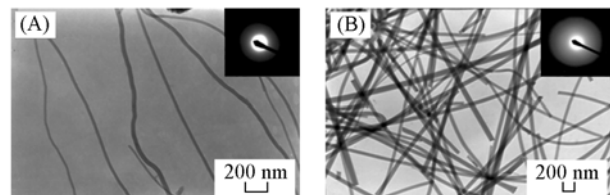


Fig. 2 TEM images of SiO_x nanowires prepared at 1100 °C (A) and 1140 °C (B)

Inset: SAED.

2.2 XRD 衍射和 EDS 分析

图 3 是在 1100 °C 下制备的氧化硅纳米线的 X 射线衍射图谱。结果表明纳米线是非晶的,这与图 2

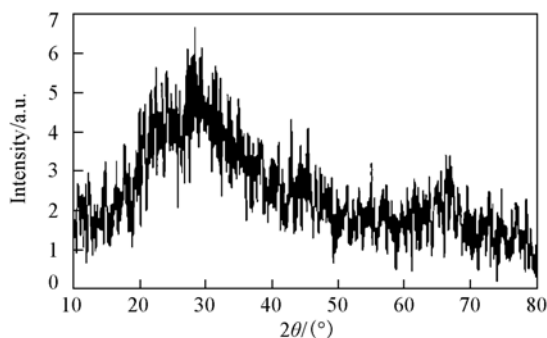


Fig. 3 XRD patterns of SiO_x nanowires prepared at 1100 °C

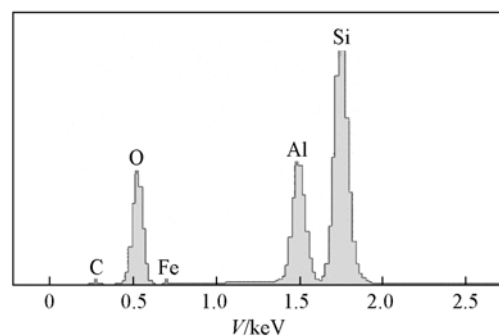


Fig. 4 EDS spectrum of the sample in Fig. 1(A)

中纳米线的选区电子衍射(SAED)结果一致。

氧化硅纳米线的电子能谱分析结果(见图4和表1)显示,纳米线中有C, O, Si, Al和Fe等5种元素。Al和Fe分别来自于Al粉与 Fe_2O_3 反应的产物 Al_2O_3 和铁;碳可能是来自做扫描电镜所用的碳胶带。氧化硅纳米线中Si与O的原子数比为1:2,但在1140℃下生长的纳米线中的Si与O原子数比约为1:1.8(34.9:64.04)。这可能是制备60d后的样品由于吸附水而使Si与O原子数之比增大所致。

2.3 生长机理的探讨

为了深入研究氧化硅纳米线的生长机理,在其它条件不变情况下进行如下实验:(1)原料中只有氧化硅粉末;(2)仅把Al粉换成摩尔数相同的Mg粉;(3)将保护气 N_2/H_2 换成 N_2 气(纯度为99.999%)。

实验(1)与实验(2)的结果显示石英衬底上无任何产物生成。这说明活性碳参与反应并提供了形成氧化硅纳米线的原料;铝热反应放出大量的热,促使其反应产物均以气态存在,为氧化硅纳米线的成核和生长提供催化剂和条件;Mg粉取代相应摩尔数的Al粉后,与 Fe_2O_3 粉末反应不能释放出足以使产物以气态存在的大量热,因而不能为氧化硅的成核生长提供条件。在实验(3)衬底上生长了大量氧化硅纳米线[形貌见图5(C)和(D)],其产量要比相同条件下 N_2/H_2 作为载气的大许多。每次实验都发现衬底上纳米线的分布不均匀,在石英片与石英舟接触位置内边缘的石英片上纳米线的量最大,但中间位置纳米线的量最少。产物的SEM[图1(C)]和TEM照片[图5(A)和(B)]显示纳米线的端口有催化剂颗粒,且纳米线的直径明显要小于催化剂的尺寸。

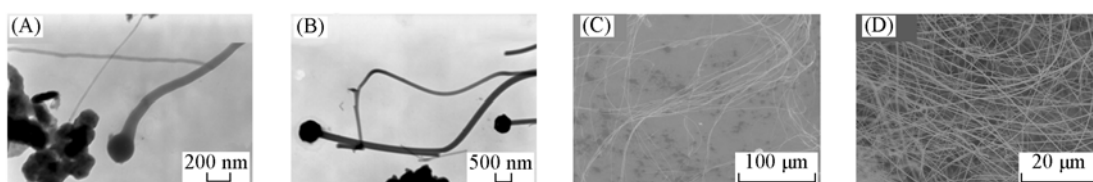
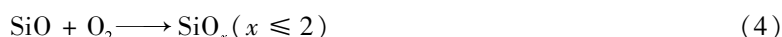


Fig. 5 TEM[(A) and (B), 1100 °C] and SEM[(C) and (D), 1140 °C, N_2] images of SiO_x nanowires

分析上述结果,推断氧化硅纳米线的生长过程如下:铝热反应放出大量的热使得其产物以气态存在,并形成Al-Fe-O合金。合金液滴吸附在石英片及石英舟的内壁上,随着反应的进行,小的合金液滴聚集起来,形成大的液滴,但合金液滴的尺寸是不一致的,这从纳米线直径分布不均匀也可以反映出来,因为催化剂颗粒的尺寸限制纳米线的直径。同时活性碳粉与氧化硅粉反应,生成SiO和CO气体,气体从衬底与石英舟间的缝隙逸出,并携带着Al-Fe-O液态合金,这样导致衬底四周迅速沉积大量的催化剂颗粒。气态SiO在衬底四周也更容易溶于Al-Fe-O液态合金颗粒中,并形成Si-Fe-Al-O共熔体系,从图1(B)和(C)可以看出,这些共熔体是几个金属合金液滴粘连在一起,当SiO气体溶解到一定程度,便在合金某处成核并生长出氧化硅纳米线,这与其它V-L-S机制生长的纳米线^[14]一致;该溶解过程应包含3种反应:①SiO气体的歧化反应生成 $\text{SiO}_x(x \leq 2)$ 和Si;②Si又被氧化生成 $\text{SiO}_x(x \leq 2)$;③SiO气体被氧化成 $\text{SiO}_x(x \leq 2)$ 。实验(3)结果表明,在没有 H_2 的条件下,氧化硅纳米线生长更有利。本实验的管式炉中残留部分 O_2 ,且高温炉的密闭性不是很好,有漏气,致使反应时有少量的 O_2 气进入高温炉中,正是这些 O_2 气的存在,参与并促进氧化硅纳米线的生长。氧化硅纳米线的生长所涉及的反应方程如下:



氧化硅纳米线的生长温度比Si-Fe合金的共熔温度1207℃低了许多,这应该是Al的作用降低了

Si-Fe-Al-O合金的共融温度,而导致氧化硅纳米线的生长温度较低(1100 ~ 1140 °C间),而且当石英舟上没有衬底时,放在气流下方的石英片及石英管壁上均无任何产物出现,因此将衬底盖在石英舟的上面很关键,这样提高了SiO₂气体浓度,限制了催化剂合金的挥发,更有利于SiO₂与Al-Fe-O液滴形成Si-Fe-Al-O合金,同时也减小载气对舟内生长环境的影响,从而更容易生长出形貌均一、高质量的氧化硅纳米线.

在其它条件不变,仅改变生长温度的条件下,对纳米线的最佳生长温度进行了探索.在1170和1080 °C下,衬底上有极少量的产物,不易收集;而在1200及1060 °C下,石英片上均无任何产物;仅在1100与1140 °C下,得到大量的氧化硅纳米线,特别是1140 °C下,纳米线的产量最大.因此,氧化硅纳米线的最佳生长温度在1140 °C左右.

2.4 FTIR 分析

图6是在不同温度下制备的氧化硅纳米线的FTIR谱图.图中显示了在400 ~ 2000 cm⁻¹间的非晶氧化硅横向光学声子(TO)伸缩振动峰^[19~21]:482 cm⁻¹处的峰为Si—O—Si的摇摆振动吸收峰,806 cm⁻¹处的峰是O—Si—O的伸缩振动吸收峰,1095 cm⁻¹处为Si—O非对称伸缩振动吸收峰.较强峰出现在1095 cm⁻¹处,说明非晶氧化硅纳米线的无序性强^[7].与1100 °C下生长的纳米线相比,1140 °C下生长的纳米线在482和1095 cm⁻¹处的吸收峰的峰宽变窄,且峰的强度增加;1200 ~ 4000 cm⁻¹间的所有峰的强度明显变弱.因此适当提高非晶氧化硅纳米线的生长温度,有利于氧化硅纳米线的生长.红外谱图中3436,1640和1385 cm⁻¹的峰是水的特征峰,说明样品吸附了水.图6中的最强吸收峰在1134 cm⁻¹位置,此峰是非晶氧化硅纳米线无序结构所对应的强吸收峰^[22].543 cm⁻¹处的峰与所用的催化剂有关,是Fe—O键的伸缩振动,482 cm⁻¹处的峰为Fe—O在482 cm⁻¹处的特征峰(Fe₂O₃特征峰位于480和580 cm⁻¹处).

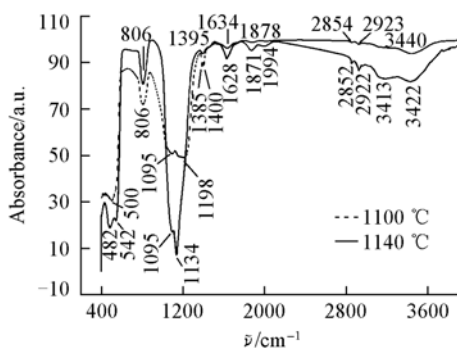


Fig. 6 FTIR spectra of SiO_x nanowires

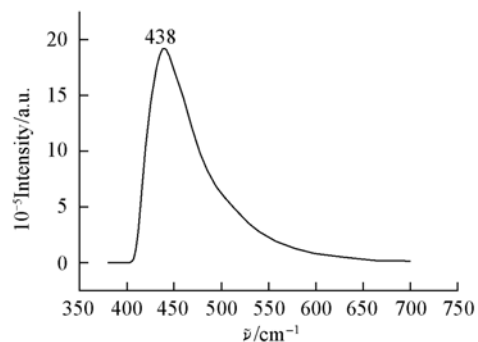


Fig. 7 PL spectrum of SiO_x nanowires(1140 °C)

2.5 光致发光(PL)分析

在室温下,利用FLS920型荧光光谱仪测试了氧化硅纳米线的光致发光性能,所用滤光片的截止波长为420 nm.图7显示氧化硅纳米线具有较强的438 nm(2.83 eV)蓝色荧光峰,该峰是中性氧空位引起的^[13].其他研究小组^[5,10,23,24]也报道了相似的硅纳米线的光致发光谱:Nishikawa等^[13]获得了硅在1.9 ~ 4.3 eV不同峰位的光致发光谱,并认为2.7 eV(459 nm)的峰是由中性氧空位引起的;Zhang等^[16]通过直接氧化硅片采用CVD法制备了大量的SiO_x纳米线,其Si与O的原子数比为1:1.2,氧严重不足;产物的光致发光谱经过高斯曲线拟合为两个峰,420 nm的峰归因为中性的氧空位(≡Si—Si≡),490 nm的峰则归因于缺陷中心(O—Si—O).本课题组所制备的氧化硅纳米线中Si与O的原子数比小于1:2,因此438 nm的蓝光发射峰^[18]可归因于产物中缺少氧而形成纳米线的结构缺陷中心.

参 考 文 献

- [1] Iijima S.. Nature[J], 1991, 354: 56—58
- [2] ZHANG Li-De(张立德), XIE Si-Shen(解思深). Nanoamaterial and Nanostructure —— Latest Development of the National Importance Basic Research Program of China(纳米材料和纳米结构——国家重大基础研究项目新进展)[M], Beijing: Science Press, 2005

- [3] Wang Y. W. , Liang C. H. , Meng G. W. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 2002, **12**: 651—653
- [4] Li S. H. , Zhu X. F. , Zhao Y. P. . J. Phys. Chem. B[J], 2004, **108**(44): 17032—17041
- [5] Yu D. P. , Hang Q. L. , Ding Y. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 1998, **73**(21): 3076—3078
- [6] Pan Z. W. , Dai Z. R. , Ma C. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(8): 1817—1822
- [7] Ma R. Z. , Bnado Y. . Chem. Phys. Lett. [J], 2003, **377**: 177—183
- [8] Wang J. C. , Zhan C. Z. , Li F. G. . Solid State Commun. [J], 2003, **125**: 629—631
- [9] Wenger K. S. , Cornu D. , Chassagneux F. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 2003, **13**: 3058—3061
- [10] Wu X. C. , Song W. H. , Wang K. Y. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J], 2001, **336**: 53—56
- [11] Zhu Y. Q. , Grobert N. , Terrones H. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 1998, **8**: 1859—1864
- [12] Skuja L. , Tanimura K. , Itoh N. . J. Appl. Phys. [J], 1996, **80**(6): 3518—3525
- [13] Nishikawa H. , Shiroshima T. , Nakamura R. , *et al.* . J. Phys. Rev. B[J], 1992, **45**(2): 586—591
- [14] Liao L. S. , Bao X. M. , Zheng X. Q. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 1996, **68**(6): 850—852
- [15] Wang N. , Tang Y. H. , Lee S. T. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J], 1999, **299**: 237—242
- [16] Peng X. S. , Wang X. F. , Zhang L. D. . Appl. Phys. A[J], 2002, **74**: 831—833
- [17] Xiao Z. D. , Zhang L. D. , Meng G. W. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 2006, **110**: 15724—15728
- [18] Soumitra K. , Subhadra C. . Solid State Comm. [J], 2005, **133**(3): 151—155
- [19] Bell R. J. , Dean P. . Discuss. Faraday. Soc. [J], 1970, **50**: 55—61
- [20] Sen P. N. , Thorpe M. F. . Phys. Rev. B[J], 1977, **15**: 4030—4038
- [21] Galeener F. L. . Phys. Rev. B[J], 1979, **19**: 4292—4297
- [22] Noda T. , Suzuki H. , Araki H. , *et al.* . Appl. Surf. Sci. [J], 2005, **241**: 231—235
- [23] Lee K. H. , Yang H. S. , Baik K. H. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J], 2004, **383**: 380—384
- [24] Liu Z. Q. , Xie S. S. , Sun L. F. , *et al.* . J. Mater. Res. [J], 2001, **16**: 683—686

Carbon Assisted CVD Synthesis of SiO_x Nanowires and Their Optical Property

ZHENG Li-Ren^{1,2}, HUANG Bai-Biao^{2*}, WEI Ji-Yong^{2,3}

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Taishan University, Tai'an 271021, China;

2. State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract High-density, large-scale SiO_x ($x \leq 2$) nanowires were successfully fabricated using carbon-assisted CVD method with Fe-Al-O catalyst at 1100—1140 °C, under a flowing N₂/H₂ atmosphere. The SiO_x nanowires are uniform with a diameter of 30—200 nm and a length of up to a few hundred micrometers. SEM, TEM, EDS, FTIR and PL were performed to characterize the microstructure, composition and optics performances of the nanowires. The nanowires show IR absorption peaks at 482, 806, 1095 and 1132 cm⁻¹. The PL peak of the nanowires is at 438 nm.

Keywords SiO_x ($x \leq 2$) nanowire; Carbon-assisted CVD method; FTIR spectrum; PL spectrum

(Ed.: M, G)