

# SiO<sub>2</sub> 纳米线簇、C-Si-O 纳米球的制备及形貌、 红外光谱和光致发光光谱研究\*

郑立仁<sup>1)</sup> 黄柏标<sup>2)†</sup> 尉吉勇<sup>2)</sup>

1) 泰山学院物理与电子科学系, 泰安 271021)

2) 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2008 年 7 月 11 日收到, 2009 年 4 月 20 日收到修改稿)

以二茂铁和硅油作为催化剂和原料, 利用高温裂解硅油为 C-Si-O 源, 在常压 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 混合气氛的化学气相沉积管式炉中制备了大量直径为 5—40 nm、长数百纳米的非晶 SiO<sub>2</sub> 纳米线簇及粒径为 100—300 nm 的 C-Si-O 实心纳米球. 利用透射电子显微镜、扫描电子显微镜对产物形貌进行表征. Fourier 红外吸收谱显示出非晶 SiO<sub>2</sub> 所具有的 474.802 和 1100 cm<sup>-1</sup> 三个特征峰. SiO<sub>2</sub> 纳米线簇的光致发光光谱具有较强 440 nm 蓝光发光峰; 而 C-Si-O 原子数之比为 1.13:1:2.35 纳米球具有奇特的红绿蓝(625, 540, 466 nm)三色光致发光谱.

关键词: SiO<sub>2</sub> 纳米线簇, C-Si-O 纳米球, 高温裂解, Fourier 红外谱

PACC: 7855

## 1. 引言

纳米管、纳米带和纳米球等纳米材料, 由于具有优越的机械、物理、化学性能及潜在的应用价值而备受关注<sup>[1-5]</sup>. 近 20 年来, 纳米材料的制备研究取得了显著的进展, Si 纳米线、多孔 Si 及纳米 Si 等 Si 纳米材料的制备以及发光性能的研究也已成为研究的热点之一<sup>[6-10]</sup>. 本文利用化学气相沉积(CVD)高温裂解法, 在石英管的不同区域获得了大量 SiO<sub>2</sub> 纳米线簇和 C-Si-O 纳米球, 并研究了它们的红外和光致发光(PL)性质.

分别用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)、JEM-100CX II 型透射电子显微镜(TEM)、NEXUS-670 型 Fourier 变换红外(FTIR)光谱仪和 FLS-920 型 PL 光谱仪对产物的形貌、组分及结晶性等性质进行了表征和研究.

## 2. 实 验

把装有适量二茂铁、硅油和苯的石英舟放入石

英管中(见图 1(a)(b)), 使 1 号槽和 2 号槽处于温区 I 中心. 以 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub> 的摩尔含量为 5.06%) 的混合气体作为保护气体, 整个实验过程中载气流量为 100 ml/min 左右. 温区 I 和温区 II 在 110 min 内分别升到 300 和 1100℃, 保温 2 h 后继续以 100 ml/min 的流量通气降温, 降至室温时取出石英管并收集样品.

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. 形貌表征

按石英管在管式炉内的位置, 把石英管分成八个区域, 每个区域长为 20 cm(图 1(c)).

石英管壁上的产物有三层, 从管壁向管轴产物的颜色依次为灰黑色、米黄色和白色. 石英管上方的白色物是一层膜; 灰黑色与米黄色的产物都为粉末状. 贴近石英管内壁的灰黑色粉末是二茂铁、硅油裂解后生成的无定形碳. 对米黄色粉末及白色膜进行测试发现: 米黄色粉末是直径为 100—300 nm 的实

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB613302)和国家自然科学基金(批准号: 50721002, 10774091)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: bbhuang@sdu.edu.cn

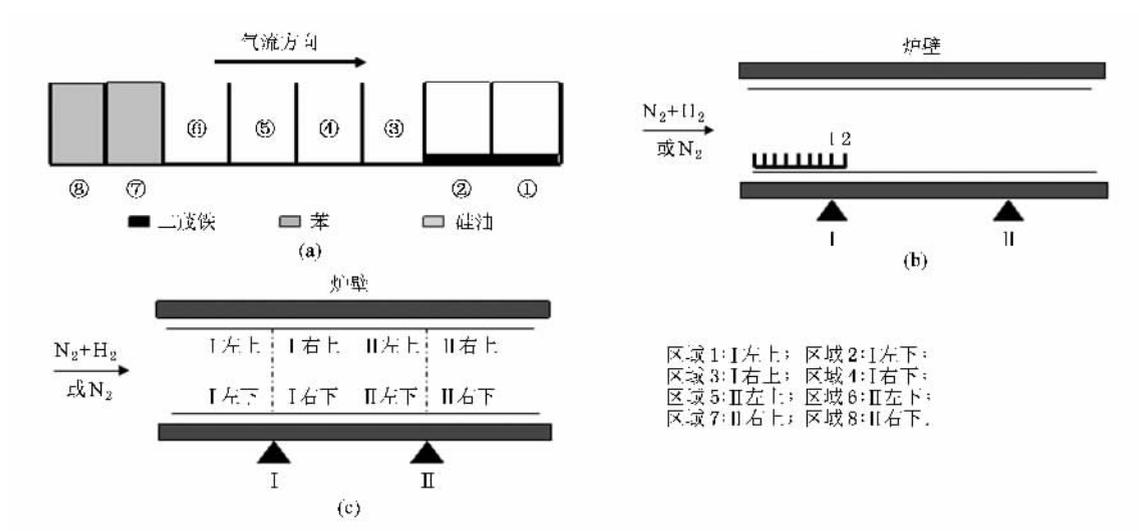


图 1 实验装置中分区示意图 (a)石英管内石英舟中各组分 (b)石英管内石英舟的位置及气体流动方向 (c)石英管内的区域划分

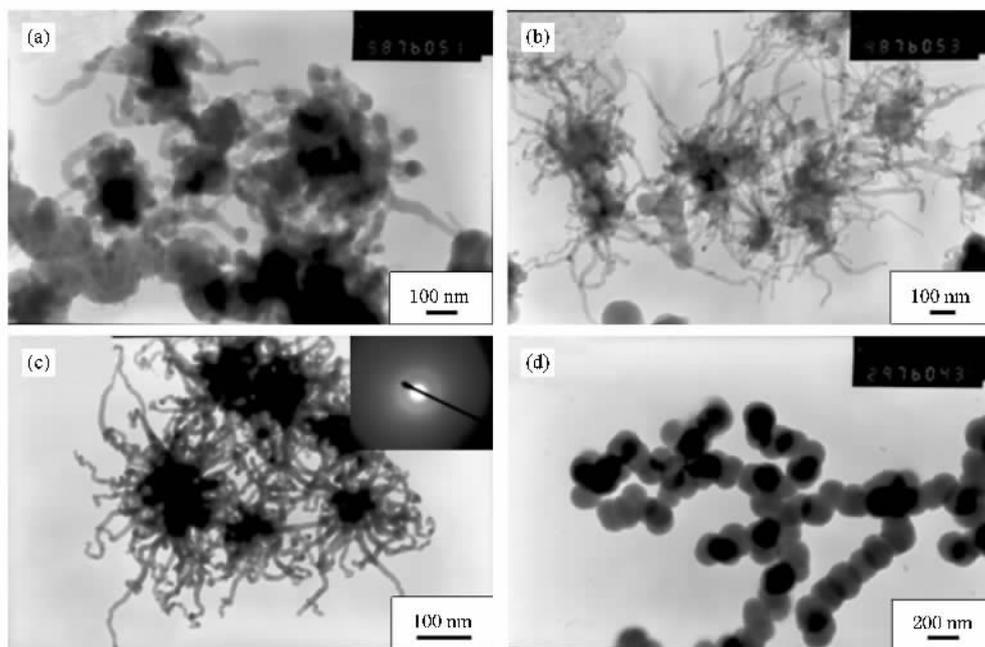


图 2 石英管不同位置产物的 TEM 照片 (a)区域 7 处白色膜 (b)区域 1 处白色膜 (c)区域 1 和区域 3 处白色膜, (d)区域 8 处的产物

心纳米球(图 2(d)),这些纳米球的表面光滑,大部分粘连在一起(在硅油和二茂铁为原料的实验中是主要形貌),其成分是 C、Si、O 相应的原子数之比为 1.13:1:2.35(摩尔分数分别为 25.28%, 22.33%, 52.39%),而白色膜则是  $\text{SiO}_2$  纳米线簇(图 2(a)~(c)和图 3),且以同一中心生长,每根纳米线的直径在 5—20 nm 之间,长为数百纳米。

图 2 是石英管不同区域产物的 TEM 照片。图 2

(b)和(c)中纳米线的形貌较好,这说明区域 1 和区域 3 是  $\text{SiO}_2$  纳米线簇生长的最佳区域。图 2(c)内右上方是  $\text{SiO}_2$  纳米线选区电子衍射照片,这是一个典型的非晶电子衍射图,说明  $\text{SiO}_2$  纳米线是非晶的。图 2(b)中每根  $\text{SiO}_2$  纳米线上都有许多直径小于 10 nm 的  $\text{SiO}_2$  纳米线,且每条纳米线的端头都有黑色催化剂颗粒,表明  $\text{SiO}_2$  纳米线的生长遵循气相-液相-固相机制。

图 3 是区域 1 和区域 7 处白色膜的 SEM 照片. 图 3 显示了区域 1 处生长的  $\text{SiO}_2$  纳米线簇比区域 7

处的形貌好,同时还显示纳米线的直径在 20—50 nm 间,这与纳米线的 TEM 照片(图 2(a)—(c))一致.

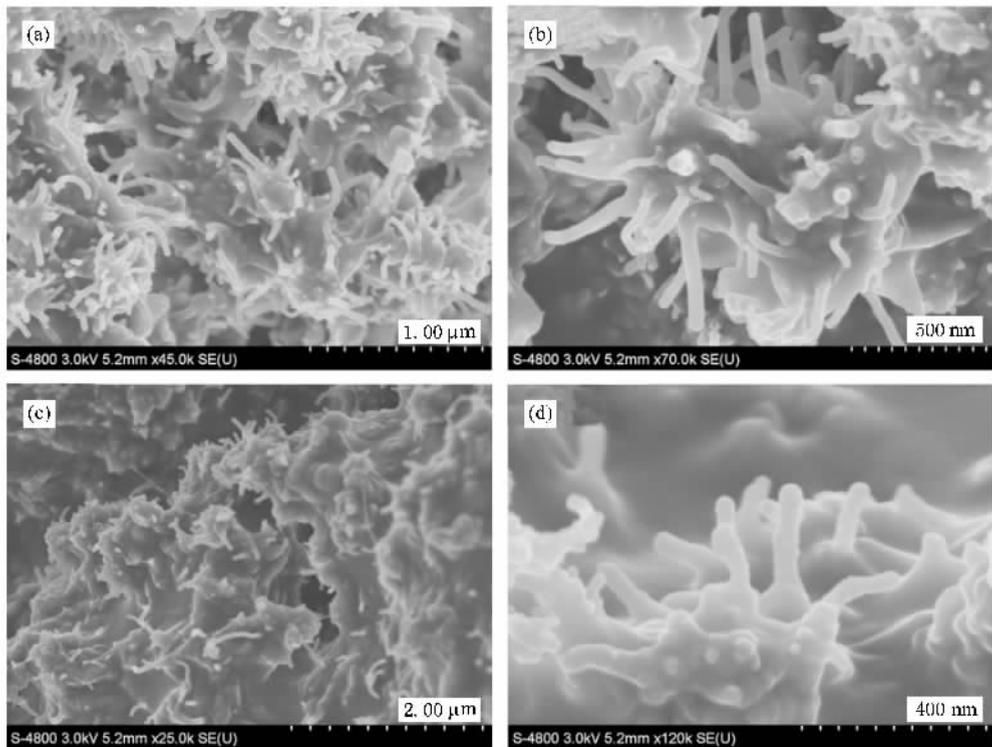


图 3 石英管不同位置产物的 SEM 照片 (a)区域 1 处白色膜低倍照片 (b)区域 1 处白色膜高倍照片 (c)区域 7 处白色膜低倍照片 (d)区域 7 处白色膜高倍照片

### 3.2. FTIR 谱及 PL 谱

图 4 是石英管不同区域白色膜的 FTIR 谱. 图 4 显示非晶  $\text{SiO}_2$  簇在 400—2000  $\text{cm}^{-1}$  间的横向光学声子伸缩振动峰<sup>[11—13]</sup>; 474  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—O—Si 的摇摆振动吸收峰, 802  $\text{cm}^{-1}$  处为 O—Si—O 的伸缩振动吸收峰, 1100  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—O 非对称伸缩振动吸收峰. 红外谱中 550  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 Fe—O 键的伸缩振动吸收峰. 石英管中区域 1 和区域 3 处白色膜在 1100  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰明显宽化, 峰强也相应减弱. 这是因为不同区域的温度、生长源浓度等不同所致.

PL 谱如图 5 所示, 区域 1 和区域 5 处白色膜的 PL 谱中 540 和 623  $\text{cm}^{-1}$  处的峰很弱. 在测试区域 1 和区域 5 处的样品时, 加了截止波长为 420 nm 的滤光片, 并将其结果与没加滤光片的进行了对比(见图 5(a)和(b)). 从图 5(a)和(b)可以看出, 加滤波片后的曲线成了一光滑的曲线, 而 560, 623 nm 等处的峰消失, 只有 440 nm 左右的一个峰, 且峰强略有减弱.

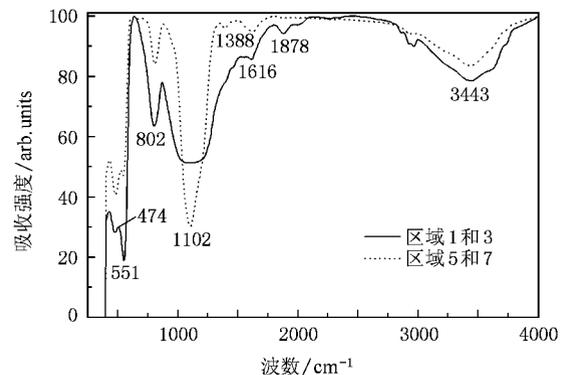


图 4 不同区域白色膜的 FTIR 谱

图 2 中 TEM 照片显示, 区域 1 处比区域 7 处纳米线的成形好, 而相应产物的 440 nm 处 PL 峰相应增强, 该峰是  $\text{SiO}_2$  纳米线簇的荧光峰<sup>[14]</sup>. 图 5(c) 是区域 7 和区域 8 处产物的 PL 谱, 这与该样品的 TEM 照片显示一致, 即在区域 8 处的产物中 C-Si-O 实心纳米球是其主产物而纳米线的量很少, 而区域 7 处有大

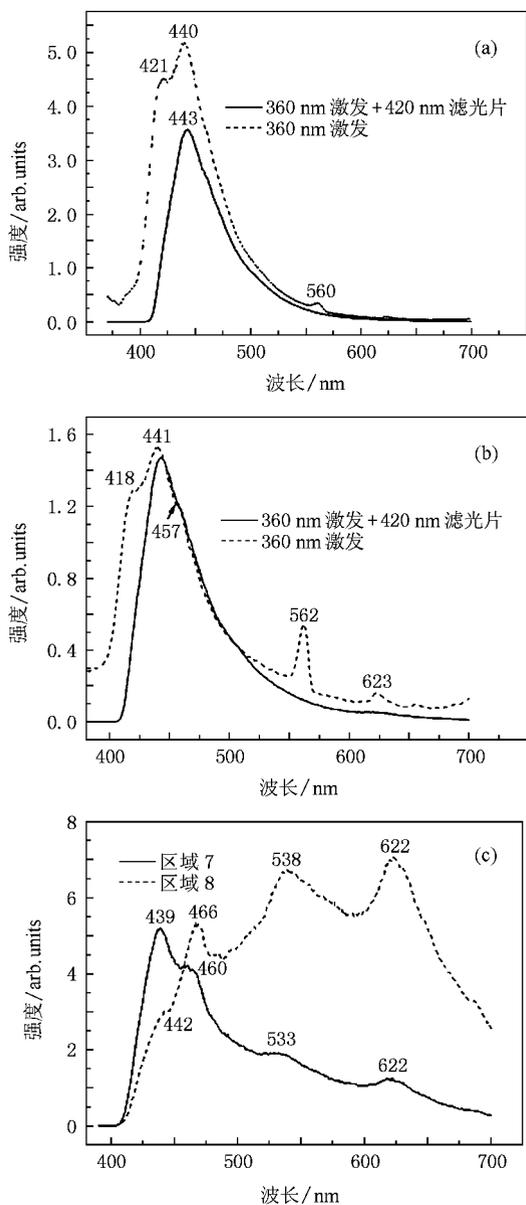


图5 产物的PL谱 激发波长均为360 nm。(a)区域1处的膜,(b)区域5处的膜(c)区域7和区域8处的产物

量的SiO<sub>2</sub>纳米线,但成形都不太好。因此区域7处产物位于440 nm处的峰强比区域8处产物的峰强更强,而其他几个峰(460, 535与622 nm)的强度则要弱些。如图5(c)所示,C-Si-O实心纳米球的PL谱结果显示了其具有460, 535和622 nm三色的荧光峰。这种纳米球是本实验的主产物,其发光机制有待进一步研究。

### 3.3. 结果讨论

在CVD系统中,物质在高温条件下裂解,反应物和催化剂都是气态,因此容易生长高质量的纳米材料,且纳米材料的尺寸较小。本实验利用高温裂解硅油方法生长的SiO<sub>2</sub>纳米线,其直径仅有10—40 nm,部分纳米线的直径还要小于10 nm。在实验中所用的原料比较多,这为纳米材料的生长机理的探讨增加了困难。不过,SiO<sub>2</sub>纳米线簇的生长与苯没有关系。因为本实验升温速率小,且两个温区分别平稳升温,而苯又是挥发性极高的物质,在110 min内几乎挥发殆尽。在以硅油为原料(没有苯)的产物中,只有少量的灰黑色产物,大部分是米黄色的产物;有苯参与的实验中所含的灰黑色产物增加,而且测试结果中没有发现有新的产物出现。所以苯的添加仅增加无定形碳的相对量。

石英管的区域1—区域5是生长SiO<sub>2</sub>纳米线簇的较佳区域。区域3和区域4的温度相差不多,因此在这两个区域产物的形貌应该一样,这种推测在实验结果中基本得到验证。区域5的温度要比区域3和区域4的温度高,其生长的纳米线形貌不是很好,而区域7和区域8处则不利于纳米线的生长。

C-Si-O实心纳米球是本次实验的主要产物。我们认为在高温下二茂铁首先分解生成无定形碳和气态的纳米铁颗粒,随着炉温的升高并到达1100℃,硅油开始裂解,在催化剂铁的存在下,很容易生成C-Si-O纳米球产物。正因为石英管中温度的分布有一定的梯度,所以在管壁不同位置沉积的C-Si-O纳米球的直径和结晶性不是很一致,这直接影响C-Si-O纳米球的发光等性质。对C-Si-O纳米球的生长机理及性质有待进一步的研究。

## 4. 结 论

利用CVD方法,通过简单的高温裂解硅油,获得大量非晶SiO<sub>2</sub>纳米线簇及实心C-Si-O纳米球。C-Si-O实心纳米球的荧光谱具有独特的红蓝绿三色峰,说明C-Si-O纳米球的PL谱涵盖了整个可见光波段。这是一种潜在的白光荧光物质,在下一代固体白光照明工程中具有潜在应用价值。

- [ 1 ] Chen X ,Gao X P ,Zhang H ,Zhou Z ,Hu W K ,Pan G L ,Zhu H Y , Yan T Y ,Song D Y 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 11525
- [ 2 ] Hiroki I ,Toshiro H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3691
- [ 3 ] Huang Y ,Duan X F ,Cui Y 2001 *Science* **294** 1313
- [ 4 ] Zhou X T ,Hu J Q ,Li C P ,Ma D D ,Lee C S ,Lee S T 2003 *Chem. Phys. Lett.* **369** 220
- [ 5 ] Tang Y H ,Sun X H ,Au F C K ,Liao L S ,Peng H Y ,Lee C S ,Lee S T ,Sham T K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1673
- [ 6 ] Tang Y H ,Zhang Y H ,Peng H Y ,Wang N ,Lee C S ,Lee S T 1999 *Chem. Phys. Lett.* **314** 16
- [ 7 ] Zhang J ,Jiang F D ,Yang Y D ,Li J P 2007 *J. Cryst. Growth* **307** 76
- [ 8 ] Xia Z D ,Zhang L D ,Meng G W ,Tian X K ,Zeng H B ,Fang M 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 15724
- [ 9 ] Zhao Y ,Li D S ,Zha J ,Sang W B ,Yang D R ,Jiang M H 2008 *Curr. Appl. Phys.* **8** 206
- [ 10 ] Liang J J ,Wang Y Q ,Chen W D ,Wang Z G ,Chang Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1386 ( in Chinese ) [ 梁建军、王永谦、陈维德、王占国、常 勇 2000 物理学报 **49** 1386 ]
- [ 11 ] Bell J ,Dean P 1970 *Discuss. Faraday Soc.* **50** 55
- [ 12 ] Sen P N ,Thorpe M F 1977 *Phys. Rev. B* **15** 4030
- [ 13 ] Galeener F L 1979 *Phys. Rev. B* **19** 4292
- [ 14 ] Zheng L R ,Huang B B ,Wei J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2306 ( in Chinese ) [ 郑立仁、黄柏标、尉吉勇 2009 物理学报 **58** 2306 ]

## Synthesis of silicon oxide nanocluster and C-Si-O nanospheres morphology and photoluminescence Fourier transform infrared spectroscopy study \*

Zheng Li-Ren<sup>1)</sup> Huang Bai-Biao<sup>2)†</sup> Wei Ji-Yong<sup>2)</sup>

1) *Department of Physics and Electronics ,Taishan University ,Tai'an 271021 ,China*

2) *State Key Laboratory of Crystal Materials ,Shandong University ,Jinan 250100 ,China*

( Received 11 July 2008 ; revised manuscript received 20 April 2009 )

### Abstract

Silicon oxide nanocluster and C-Si-O nanospheres are fabricated by the chemical vapor deposition method at 1100°C in flowing N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> atmosphere using the ferrcene and the silicon oil ( 201 ) as the raw material and the catalyzer , respectively. The silicon oxide nanowires are uniform with diameter of 5—40 nm and length up to hundreds of nanometer. The diameter of the C-Si-O solid-nanospheres is 100—300 nm. Scanning electron microscopy , transmission electron microscopy , electronic data system , Fourier transform infrared spectroscopy ( FTIR ) and photoluminescence ( PL ) were used to characterize the microstructure , composition and optical properties of the nanocluster and the C-Si-O nanospheres. Energy dispersive x-ray spectrum analysis reveals that the C-Si-O nanospheres consist of C , Si and O elements in an atomic ratio of approximately 1.13 : 1 : 2.35. The nanoclusters show infrared spectroscopy absorption peaks at 474 , 802 and 1100 cm<sup>-1</sup>. The PL peak of the nanoclusters is at 440 nm. It is very curious that the PL of the C-Si-O solid-nanospheres possesses the red green and blue—trichromic luminescent peaks.

**Keywords** : silicon oxide nanocluster , C-Si-O nanospheres , pyrolysis , Fourier transform infrared spectroscopy spectrum

**PACC** : 7855

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2007CB613302 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50721002 , 10774091 ).

† Corresponding author. E-mail : bbhuang@sdu.edu.cn