

# 不同气氛下 $\text{SiO}_x$ 纳米线的制备及形貌、 红外、光致发光研究\*

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

3) (山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

(2008 年 4 月 7 日收到, 2008 年 8 月 14 日收到修改稿)

以  $\text{N}_2/\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  或  $\text{NH}_3$  为载气, 利用碳辅助化学气相沉积法, 常压 1140℃ 下在石英衬底上制备了大量直径为 20—300 nm, 长数百微米的非晶  $\text{SiO}_x$  纳米线. 制备得到的纳米线具有高度定向生长的特性. 利用透射电子显微镜、扫描电子显微镜及电子能谱对  $\text{SiO}_x$  纳米线的形貌及组分进行了分析, Si 与 O 原子之比为 1:1.8. 傅里叶红外吸收谱显示了非晶氧化硅的三个特征峰 (482, 806 和 1095  $\text{cm}^{-1}$ ) 及 1132  $\text{cm}^{-1}$  无序氧化硅结构的强吸收峰.  $\text{SiO}_x$  纳米线光致发光光谱 (PL) 在 440 nm (2.83 eV) 处具有较强的荧光峰.  $\text{N}_2$  为载气生长的  $\text{SiO}_x$  纳米线的 PL 峰强比  $\text{NH}_3$  为载气生长的  $\text{SiO}_x$  纳米线峰强大四个数量级.

关键词:  $\text{SiO}_x$  纳米线, 碳辅助化学气相沉积法, 傅里叶红外吸收, 光致发光

PACC: 2852F, 7855

## 1. 前 言

自 1991 年日本 NEC 公司 Iijima<sup>[1]</sup> 发现准一维材料碳纳米管以来, 碳纳米管及其他准一维纳米材料 (如金属纳米线、Si 纳米线和  $\text{SiO}_x$  纳米线等) 由于具有优越的机械、物理、化学性能及潜在应用而备受关注. 准一维氧化硅纳米材料在光致发光、低维波导、光学器件纳米埋层连接等方面具有重要意义<sup>[2-4]</sup>, 在近场光学显微镜和集成光学器件上的连接上有望得到应用. 近年来, 对氧化硅纳米材料的制备研究, 人们做了许多工作, 主要包括对氧化硅一维纳米材料的发光性能的研究<sup>[5-12]</sup>, 以及应用化学气相沉积 (CVD)<sup>[13,14]</sup>、激光刻蚀<sup>[4,14]</sup>、碳辅助法<sup>[15-17]</sup> 等不同方法制备了多种形貌、高度定向排列的  $\text{SiO}_x$  纳米线.

本课题组用活性碳与  $\text{SiO}_2$  粉末为原料, 采用水

平管式炉, 常压 1140℃ 不同载气条件下在石英衬底上制备了大量非晶  $\text{SiO}_x$  纳米线.

## 2. 实验过程

取  $\text{SiO}_2$  粉末与活性碳粉按一定比例混合, 放入玛瑙研钵中研磨, 研磨均匀后装入石英舟. 取适量的 Al 粉和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末均匀混合, 放入石英舟内并平铺在  $\text{SiO}_2$  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, 随后放入水平高温炉中 (保证石英舟处于高温区). 实验在常压 1140℃ 下进行, 所有载气流量保持在 30—50 ml/min, 反应 2 h 完毕, 以 30—50 ml/min 速率通  $\text{N}_2$  气直到高温炉内的温度降为室温.

1) 以  $\text{N}_2$  (99.999%)、 $\text{N}_2/\text{H}_2$  ( $\text{H}_2$  的摩尔含量为 5.06%) 分别为保护气.  $\text{N}_2$  气流量不稳定, 大致在

\* 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

50—200 ml/min 范围内变化. 结果发现:两种方法得到的产物均为白色绒毛状; $\text{N}_2$  载气下,产物产量明显增加.

2)通  $\text{N}_2$ (99.999%)1 h 后,换成  $\text{NH}_3$  气,再通 1 h,总生长时间为 2 h. 相同条件下,通 30 min 的  $\text{N}_2$  气后,换通 1.5 h 的  $\text{NH}_3$  气.

$\text{SiO}_x$  纳米线形貌、成分和结晶性是利用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)、JEM-100CX II 型透射电子显微镜(TEM)来测试. NEXUS-670 型傅里叶红外吸收谱(FTIR)仪和 FLS-920 型光致发光(PL)光谱仪分别对  $\text{SiO}_x$  纳米线特征峰位及相应峰强和光致发光性质进行了研究. 样品与溴化钾按 1:10 的量均匀混

合后压片,测得 FTIR;PL 的测试则是把样品直接放入测试台进行的.

### 3. 试验结果与讨论

#### 3.1. 形貌、成分与结晶性分析

石英衬底下表面的白色产物可以分为两部分:衬底四周是大量绒毛状的产物(图 1(a)–(e));衬底中间区域(对应 Al 粉和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末混合物的正上方)是一层不好收集(用刀片难刮下)产量不多的膜(图 1(f)).

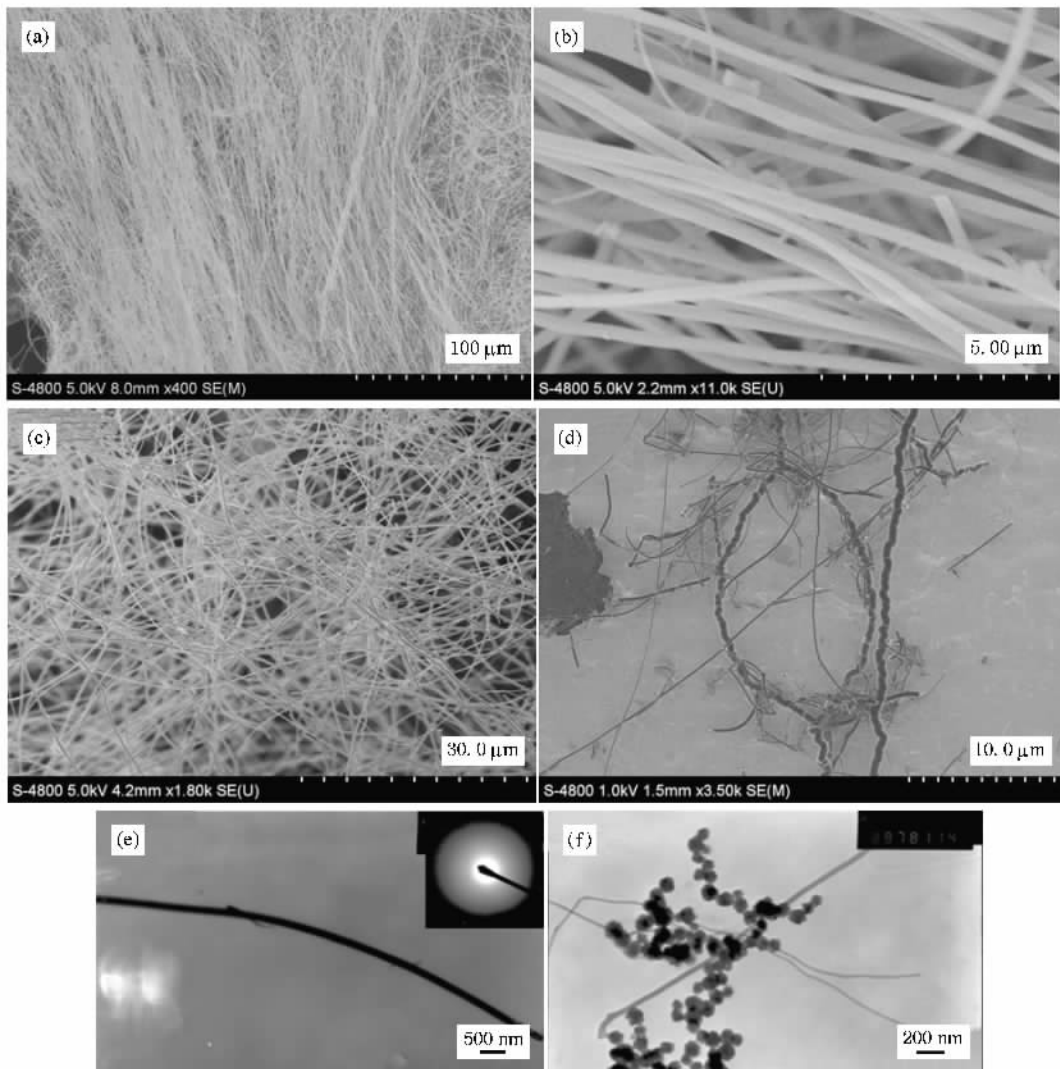


图 1 不同载气下得到的衬底四周白色绒毛产物及衬底中间白色膜的形貌照片 (a)1140℃  $\text{N}_2$  载气低倍 SEM 照片 (b)1140℃  $\text{N}_2$  载气高倍 SEM 照片 (c)1140℃  $\text{N}_2/\text{H}_2$  载气 SEM 照片 (d)1140℃  $\text{N}_2$  载气表面不光滑的  $\text{SiO}_x$  纳米线 SEM 照片 (e)1140℃  $\text{N}_2$  载气单根  $\text{SiO}_x$  纳米线 TEM 照片及选区电子衍射图 (f)1140℃  $\text{N}_2/\text{H}_2$  载气下衬底中间白色膜的 TEM 照片

图 1 是一组不同载气下  $\text{SiO}_x$  纳米线典型形貌照片. 纳米线表面光滑, 直径为 20—300 nm, 且  $\text{SiO}_x$  纳米线具有定向生长的特性(图 1(a)(b)和图 2(a), (b)). 纳米线 TEM 照片(图 1(e))与 SEM 照片(图 1(a)(b))显示的形貌特征吻合. 单根纳米线选区电子衍射图(图 1(e)右上角)显示  $\text{SiO}_x$  纳米线是非晶的. 与  $\text{N}_2/\text{H}_2$  载气下的  $\text{SiO}_x$  纳米线(图 1(c))直径 20—200 nm)相比,  $\text{N}_2$  载气生长的纳米线直径变粗, 长度更长, 且产物中出现了表面不光滑的  $\text{SiO}_x$  纳米线(图 1(d)). 这与  $\text{N}_2$  载气流量极不稳定有关. 当载气流量很大(150—200 ml/min)时, 载气把参与  $\text{SiO}_x$  纳米线生长的中间物( $\text{SiO}$  等)带走, 此时纳米线直径较细. 而当载气流量较小(50—100 ml/min)时, 参与纳米线生长的中间物增加, 此时纳米线直径较粗. 所以在  $\text{N}_2$  载气流量极不稳定时, 出现图 1(d)所示形貌的纳米线概率更大或者在产物中发现这种形貌

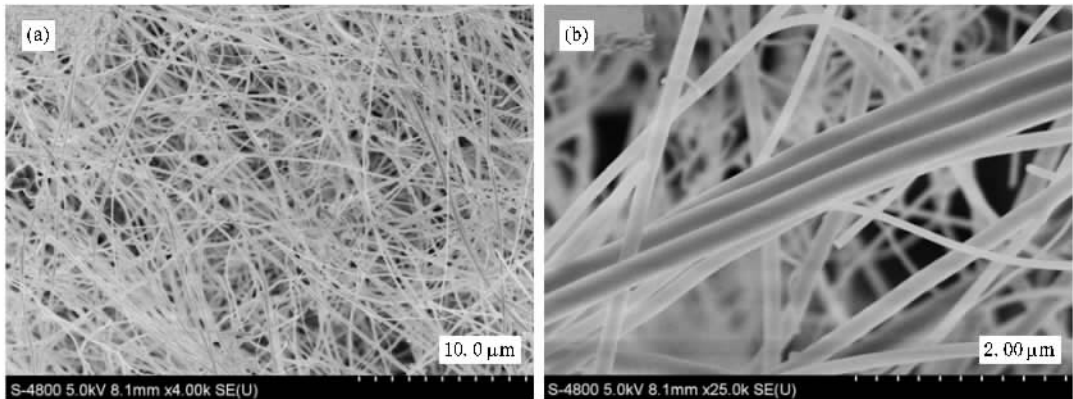


图 2 1140℃通 1 h  $\text{NH}_3$  制备的  $\text{SiO}_x$  纳米线 SEM 照片 (a) 低倍照片 (b) 高倍照片

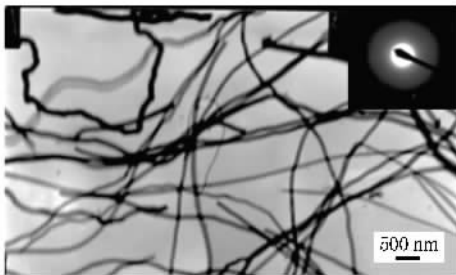


图 3 1140℃通 1.5 h  $\text{NH}_3$  制备的  $\text{SiO}_x$  纳米线 TEM 照片

通 1 h  $\text{NH}_3$  气所得  $\text{SiO}_x$  纳米线 EDS 成分分析(图 4(b))显示  $\text{SiO}_x$  纳米线中含有氮元素, 其 Si 与 O 的原子数比为 1:1.8, 这个结果与以  $\text{N}_2$  作载气结果一致.

的  $\text{SiO}_x$  纳米线量较多. 图 1(f)显示的是石英衬底中间区域不好收集的白色膜的 TEM 照片, 其中有大量 Al 粉和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末的反应产物合金颗粒, 而  $\text{SiO}_x$  纳米线含量很少.

图 2 是通 1 h  $\text{N}_2$  后, 再通 1 h  $\text{NH}_3$  气所制备的  $\text{SiO}_x$  纳米线的 SEM 照片. SEM 显示  $\text{SiO}_x$  纳米线直径分布和  $\text{N}_2$  载气下的大致相同, 说明  $\text{SiO}_x$  纳米线最佳生长在 1 h 左右. 通 30 min  $\text{N}_2$ , 1.5 h  $\text{NH}_3$  所制备的  $\text{SiO}_x$  纳米线直径为 100 nm 左右, 且表面不光滑, 其选区电子衍射图(图 3 右上角)显示是典型非晶氧化硅.

图 4 为 1140℃不同载气条件制备得到  $\text{SiO}_x$  纳米线的成分分析. 图 4(a)的能量色散谱(EDS)显示  $\text{SiO}_x$  纳米线中 Si 与 O 原子数之比约为 1:1.8(34.9:64.04), 氧不足; 同时图 4(a)呈现出纳米线的长度大于 200 nm.

### 3.2. FTIR 特性

图 5(a)中谱线 1 与谱线 2 几乎重合, 说明  $\text{N}_2$  或  $\text{N}_2/\text{H}_2$  载气对  $\text{SiO}_x$  纳米线的生长影响差别不大.  $\text{N}_2$  载气生长的  $\text{SiO}_x$  纳米线产量大, 这是由于  $\text{N}_2$  为载气时, 有更多的氧参与  $\text{SiO}_x$  纳米线生长. 图 5(b)是石英衬底不同位置产物所对应的红外谱图. 谱线 2 是衬底四周绒毛状产物结果; 谱线 1 是衬底中间白色膜的测试结果. 与谱线 2 相比, 谱线 1 中位于  $808\text{ cm}^{-1}$  处的峰蓝移到  $818\text{ cm}^{-1}$ , 这是纳米线的结晶性不同所致; 位于  $550, 1132\text{ cm}^{-1}$  处的两个峰, 强度大大减弱; 其他的峰位及对应的强度没发生变化. 位于  $3420, 1630$  和  $1390\text{ cm}^{-1}$  处的峰是样品所吸附水的峰; 在  $1390\text{ cm}^{-1}$  附近同时含有 Si—N 键的红外吸收

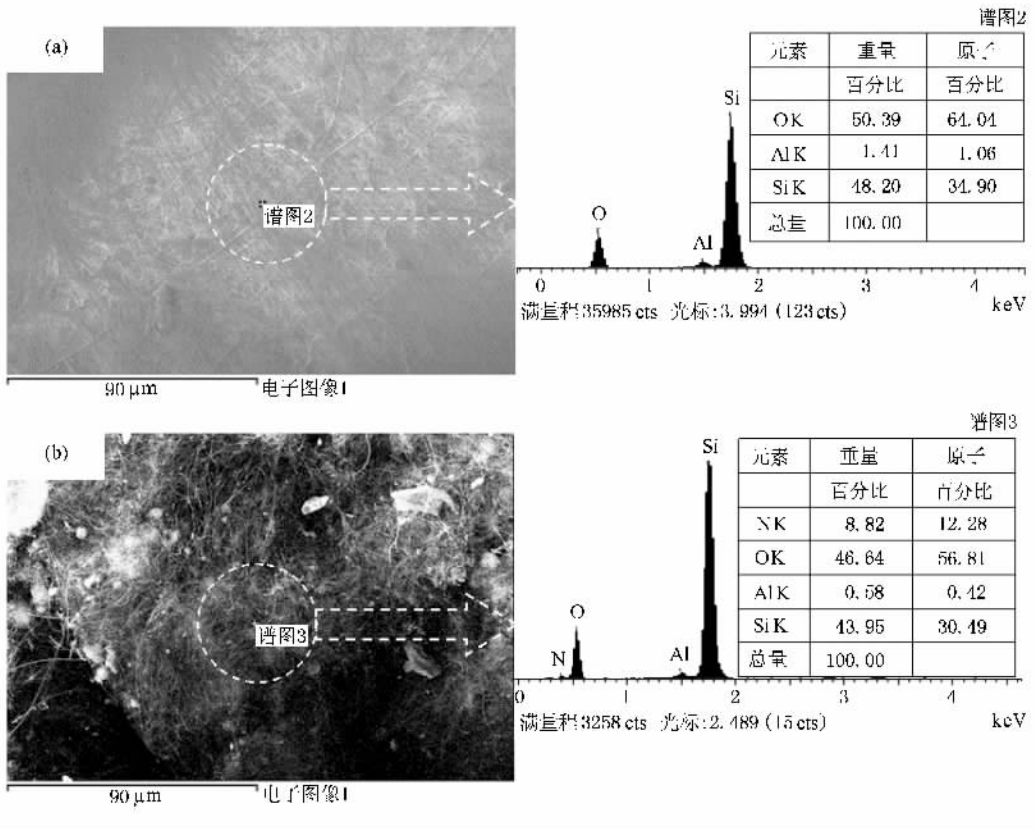


图 4 1140°C 不同载气下制备的  $\text{SiO}_x$  纳米线成分分析 (a) 2 h  $\text{N}_2$  (b) 1 h  $\text{N}_2$ /1 h  $\text{NH}_3$

振动峰。

图 5(c) 是总生长时间为 2 h, 通  $\text{N}_2$  气和  $\text{NH}_3$  气时间不同所制备的  $\text{SiO}_x$  纳米线的红外谱。随通  $\text{N}_2$  气时间缩短, 纳米线位于  $1090 \text{ cm}^{-1}$  处峰强减弱,  $1090, 1132 \text{ cm}^{-1}$  双峰变成单峰  $1100 \text{ cm}^{-1}$ 。谱线 1 在  $1100 \text{ cm}^{-1}$  处峰不尖锐, 应该是  $1090$  和  $1132 \text{ cm}^{-1}$  两个峰形成, 而谱线 2 是通 0.5 h  $\text{N}_2$ , 1.5 h  $\text{NH}_3$  所制备的  $\text{SiO}_x$  纳米线的红外谱, 显然位于  $1090, 1132 \text{ cm}^{-1}$  两峰的强度更弱, 成一单峰位于  $1121 \text{ cm}^{-1}$ 。  $\text{SiO}_x$  纳米线的产量随通  $\text{N}_2$  气时间缩短(通  $\text{NH}_3$  时间增加)而减少, 这说明  $\text{NH}_3$  的通入没有促进  $\text{SiO}_x$  纳米线的生长。图 3 显示纳米线的直径为  $100 \text{ nm}$  左右, 这是在通  $\text{N}_2$  气时所生长的。  $\text{NH}_3$  在  $1140^\circ\text{C}$  分解为  $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$  与系统中的氧结合生成水, 阻止了氧参与生长  $\text{SiO}_x$  纳米线, 于是  $\text{SiO}_x$  纳米线停止生长。图 5 结果还显示了  $\text{NH}_3$  载气的存在并没有在  $\text{SiO}_x$  纳米线中引入新的价键, 不过位于  $1390 \text{ cm}^{-1}$  处的峰强随通  $\text{NH}_3$  气时间的增加而明显增强, 该峰是  $\text{Si}-\text{N}$  键的伸缩振动。纳米线 TEM 照片(图 3)显示  $\text{SiO}_x$  纳米线的表面不光滑, 这是由于  $\text{NH}_3$  气和  $\text{SiO}$  气体反应后

在氧化硅纳米线的表面形成了一层厚度不均匀的氮化层。同时图 5(c) 中谱线 1 在  $808 \text{ cm}^{-1}$  处的峰蓝移到  $818 \text{ cm}^{-1}$  处, 谱线 2 在  $808 \text{ cm}^{-1}$  处的峰蓝移到  $812 \text{ cm}^{-1}$  处; 而位于  $480, 550, 1630 \text{ cm}^{-1}$  处的峰均未受到影响; 位于  $3420$  和  $1390 \text{ cm}^{-1}$  处的峰强增大。

### 3.3. PL 特性

图 6 是不同载气下产物的 PL 谱。测试在室温下进行, 激发波长为  $360 \text{ nm}$ , 滤光片截至波长为  $420 \text{ nm}$ 。结果表明, PL 谱的峰位在  $440 \text{ nm}$  ( $2.83 \text{ eV}$ )。  $\text{SiO}_x$  纳米线中氧( Si 与 O 摩尔比为  $1:1.8$ )不足,  $440 \text{ nm}$  峰归因于中性的氧空位 ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ )<sup>[6]</sup>。

图 6(a) 表明:  $\text{N}_2$  载气和  $\text{N}_2/\text{H}_2$  载气下, 衬底四周区域绒毛状白色产物的荧光效率都比衬底中间区域白色膜(不易收集)的荧光效率高。红外图谱(图 5(b))显示衬底中间白色膜在  $1100 \text{ cm}^{-1}$  峰强减弱, 特别是  $1132 \text{ cm}^{-1}$  峰强减弱最明显。所以  $\text{SiO}_x$  纳米线 PL 谱  $440 \text{ nm}$  峰位及其强度与红外谱中的  $1090 \text{ cm}^{-1}$  处  $\text{Si}-\text{O}$  非对称伸缩振动和  $1130 \text{ cm}^{-1}$  处  $\text{SiO}_x$  纳米线无序结构有直接的关系。而且  $\text{N}_2$  载气下, 衬底四周绒毛状  $\text{SiO}_x$  纳米线的荧光效率最高(图 6(a))。这

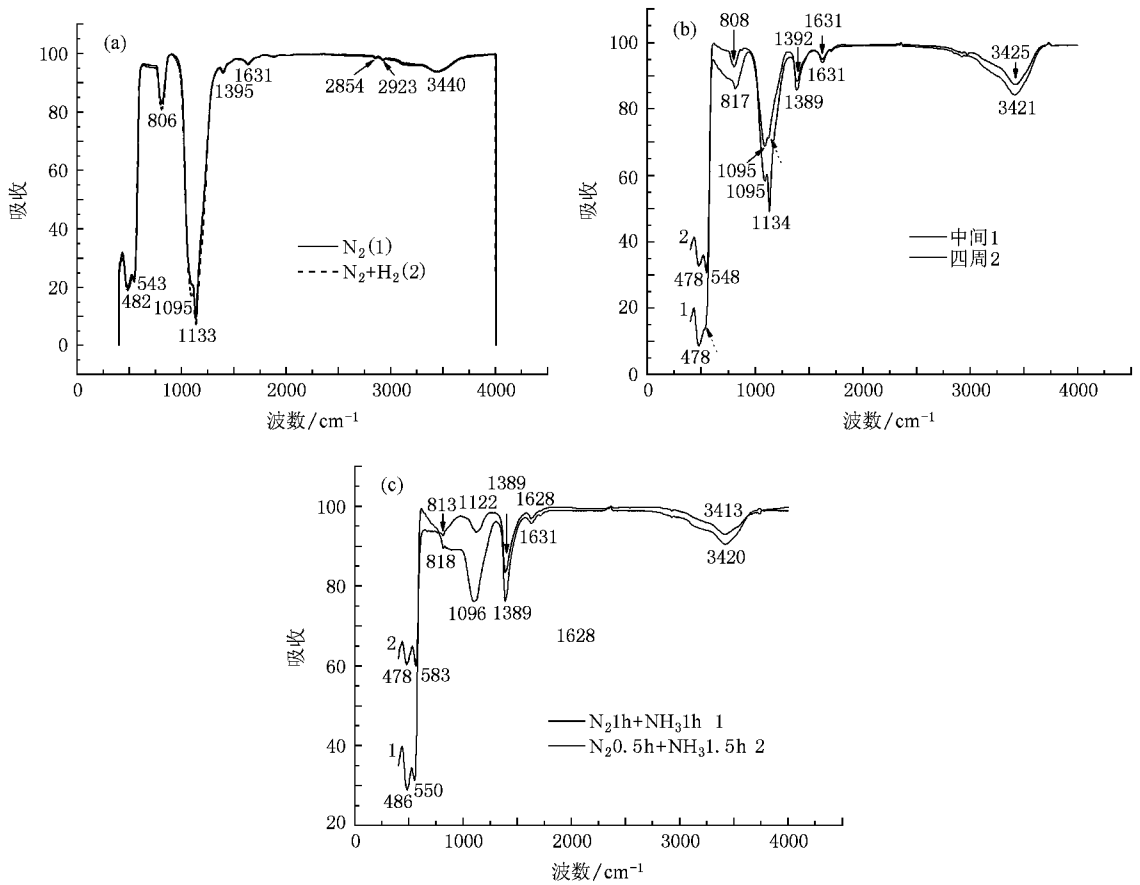


图 5 1140°C 不同载气下制备的  $\text{SiO}_x$  纳米线的红外吸收谱 (a)  $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2/\text{H}_2$  载气衬底四周产物(形貌见图 1 中(a)(c)) (b)  $\text{N}_2$  气衬底表面不同位置产物(形貌见图 1(a)(f)) (c) 1 h  $\text{N}_2/1$  h  $\text{NH}_3$ 、0.5 h  $\text{N}_2/1.5$  h  $\text{NH}_3$  衬底四周产物(形貌见图 2、图 3)

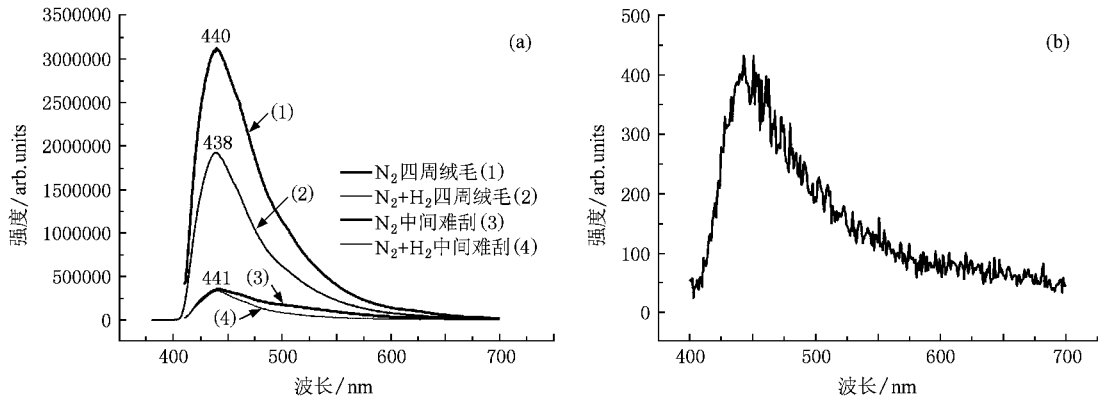


图 6 1140°C 不同载气下产物的 PL 谱 (a)  $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2/\text{H}_2$  载气下衬底不同位置的产物(形貌见图 1(a)(c)和(f)), (b) 1 h  $\text{N}_2/1$  h  $\text{NH}_3$  衬底四周的产物(形貌见图 2)

是  $\text{N}_2$  气条件下纳米线的直径变粗及产量增大所造成的。通 1 h  $\text{N}_2$ 、1 h  $\text{NH}_3$  所制备纳米线 PL 谱(图 6 (b))显示:其峰强比  $\text{N}_2$  气下  $\text{SiO}_x$  纳米线的约小四个数量级(图 6(a)),几乎没有荧光效应;谱图峰位(440 nm)没有发生变化,谱线上的许多小峰是测试

过程中噪声所致。因此,  $\text{NH}_3$  的通入对  $\text{SiO}_x$  纳米线生长影响很大,不利于纳米线的生长。

## 4. 结 论

利用碳辅助 CVD 方法,常压 1140°C 温度下在石

英衬底上制备了大量直径为 20—300 nm 非晶  $\text{SiO}_x$  纳米线. 研究了在不同的载气( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ )下  $\text{SiO}_x$  纳米线的生长情况.  $\text{N}_2$  载气下,  $\text{SiO}_x$  纳米线产量最大, 且其直径和长度有所增加; 而  $\text{NH}_3$  气不利于纳米线的生长. 衬底不同位置产物的 TEM 显示: 衬底中间的白色膜中有大量的 Al 粉和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末

的反应产物合金,  $\text{SiO}_x$  纳米线含量少; 四周绒毛是大量高纯且具有高度定向生长特性的非晶  $\text{SiO}_x$  纳米线. PL 谱显示绒毛状  $\text{SiO}_x$  纳米线荧光效率很高, 比通  $\text{NH}_3$  气后生长  $\text{SiO}_x$  纳米线荧光效率大四个数量级. PL 峰位在 440 nm 左右;  $\text{N}_2$  载气下  $\text{SiO}_x$  纳米线的 PL 谱峰强最大.

- [ 1 ] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [ 2 ] Wang Y W, Liang C H, Meng G W, Peng X S, Zhang L D 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 651
- [ 3 ] Li S H, Zhu X F, Zhao Y P 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 17032
- [ 4 ] Yu D P, Hang Q L, Ding Y, Zhang H Z, Bai Z G, Wang J J, Zou Y H, Qin W, Xiong G C, Feng S Q 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3076
- [ 5 ] Skuja L, Tanimura K, Itoh N 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 3518
- [ 6 ] Nishikawa H, Shiroshima T, Nakamura R, Ohki Y, Nagasawa K, Hama Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 586
- [ 7 ] Liao L S, Bao X M, Zheng X Q, Li N S, Min N B 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 850
- [ 8 ] Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, Lee C S, Bello I, Lee S T 1999 *Chem. Phys. Lett.* **299** 237
- [ 9 ] Peng X S, Wang X F, Zhang L D 2002 *Appl. Phys. A* **74** 831
- [ 10 ] Xia Z Y, Han P G, Wei D Y, Chen D Y, Xu J, Ma Z Y, Huang X F, Chen K J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6691 (in Chinese) [ 夏正月、韩培高、韦德远、陈德媛、徐 骏、马忠元、黄信凡、陈坤基 2007 物理学报 **56** 6691 ]
- [ 11 ] Yu W, Li Y C, Ding W G, Zhang J Y, Yang Y B, Fu G S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3661 (in Chinese) [ 于 威、李亚超、丁文革、张江勇、杨彦斌、傅广生 2008 物理学报 **57** 3661 ]
- [ 12 ] Pan Z W, Dai Z R, Ma C, Wang Z L 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 1817
- [ 13 ] Ma R Z, Bnado Y 2003 *Chem. Phys. Lett.* **377** 177
- [ 14 ] Wang J C, Zhan C Z, Li F G 2003 *Solid. State. Commun.* **125** 629
- [ 15 ] Wenger K S, Cornu D, Chassagneux F, Epicier T, Miele P 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 3058
- [ 16 ] Wu X C, Song W H, Wang K Y, Hu T, Zhao B, Sun Y P, Du J J 2001 *Chem. Phys. Lett.* **336** 53
- [ 17 ] Zhu Y Q, Hsu W K, Terrones M, Grobert N, Terrones H, Hare J P, Kroto H W, Walton D R M 1998 *J. Mater. Chem.* **8** 1859

# Preparation of $\text{SiO}_x$ nanowires in different atmosphere , their morphology , PL and FTIR properties

Zheng Li-Ren<sup>1)2)</sup> Huang Bai-Biao<sup>2)†</sup> Wei Ji-Yong<sup>2)3)</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 )

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

( Received 7 April 2008 ; revised manuscript received 14 August 2008 )

## Abstract

High-density  $\text{SiO}_x$  nanowires were fabricated on a large-scale using carbon-assisted CVD method by Fe—Al—O catalyst at 1140 °C in flowing  $\text{N}_2/\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{NH}_3$  atmospheres. The  $\text{SiO}_x$  nanowires have uniform diameters of 20—300 nm and lengths of up to a few hundred micrometers. SEM, TEM, EDS, FTIR and PL were performed to characterize the microstructure, composition and optical performance of the nanowires. Energy dispersive X-ray spectral analysis reveals that the nanowires consist of Si and O elements in an atomic ratio of approximately 1:1.8. The nanowires show IR absorption peaks at 482, 806, 1095 and 1132  $\text{cm}^{-1}$ . The PL peak of the nanowires is located at 440 nm (2.83 eV). The PL intensity of the  $\text{SiO}_x$  nanowire ( $\text{N}_2$ ) is  $10^4$  times that of the  $\text{SiO}_x$  nanowire ( $\text{N}_2/\text{NH}_3$ ).

**Keywords :**  $\text{SiO}_x$  nanowire , carbon-assisted CVD method , FTIR spectrum , PL spectrum

**PACC :** 2852F , 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. 51721002 , 10774091 ).

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