

非晶 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 颗粒在空气中经高温煅烧后光学性质的研究*

郑立仁¹⁾ 黄柏标^{2)†} 尉吉勇²⁾ 戴瑛²⁾

1) (泰山学院物理与电子工程学院, 泰安 271021)

2) (山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2012年4月7日收到; 2012年5月22日收到修改稿)

通过高温裂解法制备了非晶 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 颗粒, 该颗粒在空气中经不同温度进行煅烧. 利用傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜和荧光光谱仪对 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 颗粒样品的结构、形貌和光学性质进行了研究. 结果显示: 随着煅烧温度的升高, 样品的荧光光谱的峰位发生蓝移; 当煅烧温度为 500°C 时, 样品的荧光峰蓝移到 417 nm 处, 且强度最强; 而且该颗粒拥有红、绿、蓝三色的荧光效应; 但经高温 (600°C 和 800°C) 煅烧后, 样品的荧光强度大大降低. 我们认为这种现象与样品被充分氧化后其中的氧缺陷减少有关.

关键词: 非晶 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 颗粒, 光致发光, 傅里叶光谱, 热处理

PACS: 78.55.-m, 81.07.Wx, 61.82.Rx

1 引言

英国皇家信号与雷达研究所的科学家 Canham^[1] 采用电化学阳极氧化法刻蚀出硅多孔结构, 发现该材料在近红外和可见光区有着强烈的荧光发射现象后, 各国研究人员对硅发光材料及其应用产生了浓厚的兴趣, 并开展了广泛的研究. 近二十几年来, 纳米材料的制备研究取得了显著进展, 硅纳米线、多孔硅及纳米硅等纳米硅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^[2-7]. 氧化硅荧光颗粒由于具有更大的表面积和缺陷而备受关注. 人们已对氧化硅玻璃及硅线中出现从 $1.9\text{--}4.3\text{ eV}$ 的多个发光峰进行了研究^[8-16]. 这些荧光峰是由硅材料中存在的缺陷产生的. 主要缺陷有产生红光 R (650 nm , 1.9 eV) 的 NBOHC 缺陷, 产生蓝光 B (460 nm , 2.7 eV) 和紫外 UV (290 nm , 4.3 eV) 的 ODC(II) 缺陷中心, 以及绿光 G (560 nm ,

2.2 eV) 来自自俘获激子 (STE), 富 —OH 的硅玻璃、硅纳米粉以及 SiO_x 薄层等. 这些缺陷的存在将会使硅纳米颗粒在荧光领域有广阔应用前景. 本文利用化学气相沉积法 (CVD) 高温裂解硅油, 在石英管中制备了 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒. 主要研究该纳米颗粒在空气中经不同温度煅烧后样品的荧光性质和红外性质. 结果显示, 随着煅烧温度的升高, 材料的荧光光谱的峰位向短波段移动; 当煅烧温度为 500°C 时, 材料的荧光峰蓝移到 417 nm , 比未煅烧样品的光谱蓝移了 113 nm , 且峰的强度最强; 继续升高煅烧温度, 样品的荧光峰的位置继续蓝移, 但荧光强度却大大降低. 而且我们用三种不同波长的光对 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒进行激发, 该材料会发出相应的红、绿、蓝三色的荧光. $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒的样品在空气中从室温到 900°C 的热重-差热分析数据表明, 温度为 520°C 时样品的质量最大.

利用扫描电镜 (SEM, S-4800)、X 射线粉末衍射仪 (XRD, BrukerAXSD8)、傅里叶红外吸收光

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB613302)、山东省自然科学基金 (批准号: ZR2012EMQ012)、晶体材料国家重点实验室 (山东大学) 开放课题 (批准号: KF1001) 和山东省泰安市科技发展计划 (批准号: 20112023) 资助的课题.

† E-mail: bbhuang@sdu.edu.cn

谱仪 (FTIR, NEXUS-670) 和光致发光光谱仪 (PL, FLS-920) 对产物的形貌、荧光和红外等性质进行了表征和讨论. 同时利用热重-差热分析手段, 对 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒在空气中的氧化行为进行了研究.

2 实验部分

取适量硅油 (201 型) 放入自制的石英舟中, 将石英舟放入石英管 (长 120 cm) 中, 随后将其放入有两个加热温区的水平管式高温炉中, 并使舟处于 I 温区的中心. 然后封闭系统抽真空, 后以 500 mL/min 的速率充入 N_2/H_2 气, 使系统中的气压与外界相等后, 打开排气阀. 然后使高温炉的 I、II 温区同时在 40 min 内分别升到 500 °C 和 900 °C 后, 保温 2 h. 在整个过程中, 系统中的气压始终与外界相等, 载气的流量保持在 100 mL/min

左右. 实验后继续通气, 待高温炉自然降温到室温后, 用自制的刮刀从石英管的内壁收集样品进行测试.

3 结果与讨论

3.1 形貌表征

图 1 是 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 样品及其在空气中 200, 300, 400, 500, 600 和 800 °C 六种温度下分别煅烧 1 h 后的 SEM 照片. 图 1(a)—(c) 显示, 煅烧温度较低时 (200 与 300 °C), 煅烧前后样品的直径在 100 nm—1.5 μm 并未发生变化, 但是随着煅烧温度的升高, 煅烧后样品中直径小于 100 nm 的颗粒明显增多. 当煅烧温度为 400 和 500 °C 时, 这种直径较小的颗粒在样品中的含量更多. 但温度为 600 和 800 °C 煅烧后的样品中, 这种直径较小的颗粒几乎看不到. 我们认为在煅烧时出现的这种颗粒, 是

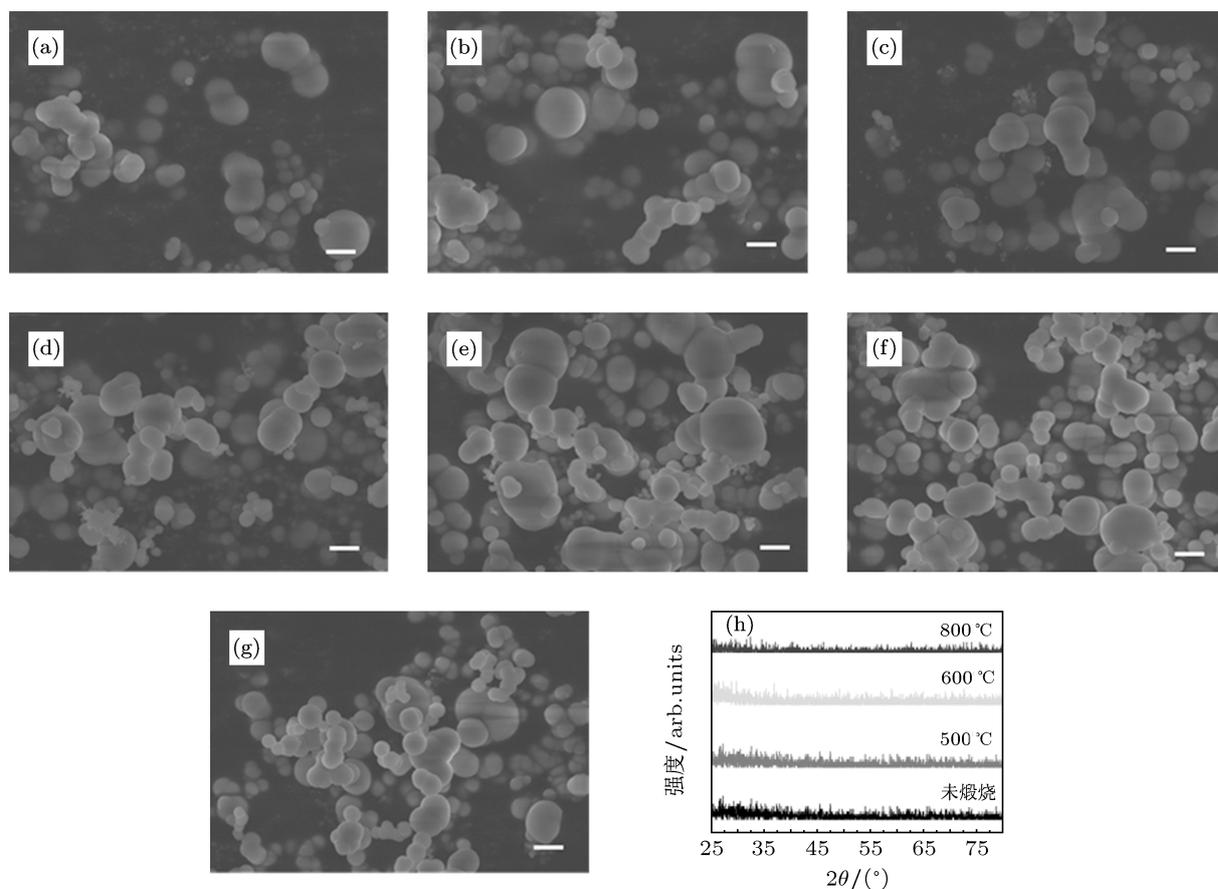


图 1 未煅烧与在不同温度下煅烧后样品的 SEM 照片和 XRD 数据 (a) 未煅烧; (b) 200 °C; (c) 300 °C; (d) 400 °C; (e) 500 °C; (f) 600 °C; (g) 800 °C; (h) 图 1(a) 和 (e)—(g) 样品的 XRD 数据. 图 1(a)—(g) 的标尺为 1 μm

硅油裂解时产生的有机碳或未完全分解的有机物颗粒,但在高温(600和800 °C)时会完全被氧化.同时随煅烧温度的升高, $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒的直径也相应地减小,特别是直径为在 1.5 μm 以上颗粒,明显减小为 1 μm 左右.而且样品的颜色在煅烧前后发生了很大变化.未煅烧时样品的颜色是橘黄色,而随着煅烧温度的升高,样品的颜色逐渐变淡,最后变成了白色.X射线粉末衍射结果(图 1(h))表明不同温度煅烧后样品依然是非晶的.

3.2 红外光谱分析

为进一步研究 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒在空气中随煅烧温度的升高其键态和成分的变化情况,我们对上述不同温度煅烧后的样品进行了傅里叶红外光谱分析(见图 2).图 2(a)说明未煅烧的样品是 $\text{SiO}_x\text{:C}$;其中 470 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的摇摆振动吸收峰^[17-19], 811 cm^{-1} 处为 O—Si—O 的伸缩振动吸收峰^[20], 1037 cm^{-1} 处为 Si—O 非对称伸缩振动吸收峰^[19-21], 840 cm^{-1} 处的肩峰和 1267 cm^{-1} 处的峰是 Si—CH₃ 中的 CH₃ 变形振动^[22], 673 cm^{-1} 处较弱的峰是 Si—H 和 Si—H₂ 的摇摆振动, 2920 和 2980 cm^{-1} 处是烷基 C—H (在 CH₂ 和 CH₃ 中)的伸长振动^[23,24]. 3420 和 1630 cm^{-1} 是水分子中 O—H 的伸长弯曲的振动.我们认为水可能来自样品表面的吸附性水和 KBr 表面的吸附性水.当煅烧温度为 200 和 300 °C 时,样品的红外性质没有发生太大变化(图 2(b)和(c)),但 673 cm^{-1} 处的峰消失了,说明煅烧后样品中的 SiH 和 SiH₂ 等键被氧化;而 470 cm^{-1} 处的峰蓝移到 457 cm^{-1} (300 °C),其峰的强度有所增强.随着煅烧度的升高,470 和 1037 cm^{-1} 处的峰的强度和位置都发生了较大变化,分别由 400 °C 时的 449 和 1054 cm^{-1} 蓝移到 500 °C 时的 464 和 1086 cm^{-1} ,到 600 °C 时的 468 和 1097 cm^{-1} ,到 800 °C 时的 474 和 1113 cm^{-1} ,且各自峰的强度增强,同时半峰宽变窄.说明样品中的碳随煅烧温度的升高而被氧化, Si—O 键生成增加.而且这种红外光谱的变化与其他通过热氧化获得氧化硅的红外光谱的变化是一致的^[25],这说明 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒的结构正从一个网络结构向三维结构变化.且在 840 cm^{-1} 处的肩峰和 1267 cm^{-1} 处的峰的强度随煅烧温度的升高在变小,特别是 840 cm^{-1} 处

的峰在 500 °C 时消失了.但是从图 2(e) (500 °C) 中 1086 cm^{-1} 处的峰形可以看出, 1273 cm^{-1} 处的峰与该峰合在一起.随着煅烧温度的升高(600 和 800 °C),图 2(f)和(g)显示该峰的强度随之减弱,但没有消失.说明含碳的 SiO_x 纳米颗粒在空气中高温煅烧后,在样品中依然存在少量的碳,但主要成分已是氧化硅.而且在 500 °C 煅烧后,样品的红外光谱(图 2(e))出现了 950 cm^{-1} 位置的峰,该峰属于 Si—OH 键的振动;但不能依据样品的红外光谱(图 2(d)和(e))确定该峰是煅烧时出现的还是未煅烧样品中就有该峰的存在.但当煅烧温度为 600 °C 时,该峰的强度有所增加,峰的位置移到 955 cm^{-1} 处,说明在该煅烧温度下样品中的 Si—OH 键有少量增加;可当煅烧温度升高到 800 °C 时,样品中的 Si—OH 键的红外峰已很弱(图 2(g)), Si—OH 键高温下被氧化了.

3.3 热重-差热分析

为全面研究 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒在空气中的氧化行为,我们对未煅烧的样品进行了热重-差热分析.图 3 是未煅烧的样品在空气中,加热温度从室温均匀升到 900 °C (升温速率 20 °C/min) 过程中热重-差热的分析结果.热重分析数据显示,从室温到 370 °C 是样品的失水阶段,在此阶段样品中有及少量的碳被氧化(图 3);从 370 到 520 °C,样品的质量稳步增加,这一阶段的差热数据表明样品明显被氧化,是一个吸氧的过程,所以样品的质量增加.而对应的差热数据显示,这一氧化过程可分为两个阶段:一个是从 370 到 480 °C;另一个是从 480 到 558 °C.前一阶段氧化的速率很快,后一阶段则明显变慢.依据煅烧样品的 SEM (图 1) 和 FTIR (图 2) 的结果,我们认为前一个氧化阶段是样品中硅油原料高温分解的有机物的氧化及 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 颗粒表面的氧化行为;而后一个阶段主要是 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 颗粒中近表面的甲基类(CH, CH₂ 和 CH₃) 的氧化过程,所以煅烧温度为 500 °C 时,样品的红外光谱中在 840 cm^{-1} 处的肩峰消失.随着加热温度的升高,样品质量反而降低,说明样品在温度大于 520 °C 后,样品中的有机碳和无定形碳发生了完全分解及氧化,而成为 CO 或 CO₂ 气体.这一过程与样品的差热记录结果是一致的,即 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 颗粒自身的氧化放热现象在温度高于 558 °C 后消失了.但从样

品在高温时 (大于 600 °C) 的差热情况, 可以明确判断这一阶段样品是吸热的, 这表明样品在该阶段通过吸收外界的热量对自身进行空间结构调整, 最

终达到三维空间结构状态. 这与 $\text{SiO}_x\cdot\text{C}$ 样品在高温煅烧时红外光谱中 470 和 1100 cm^{-1} 两处峰的蓝移行为是一致的.

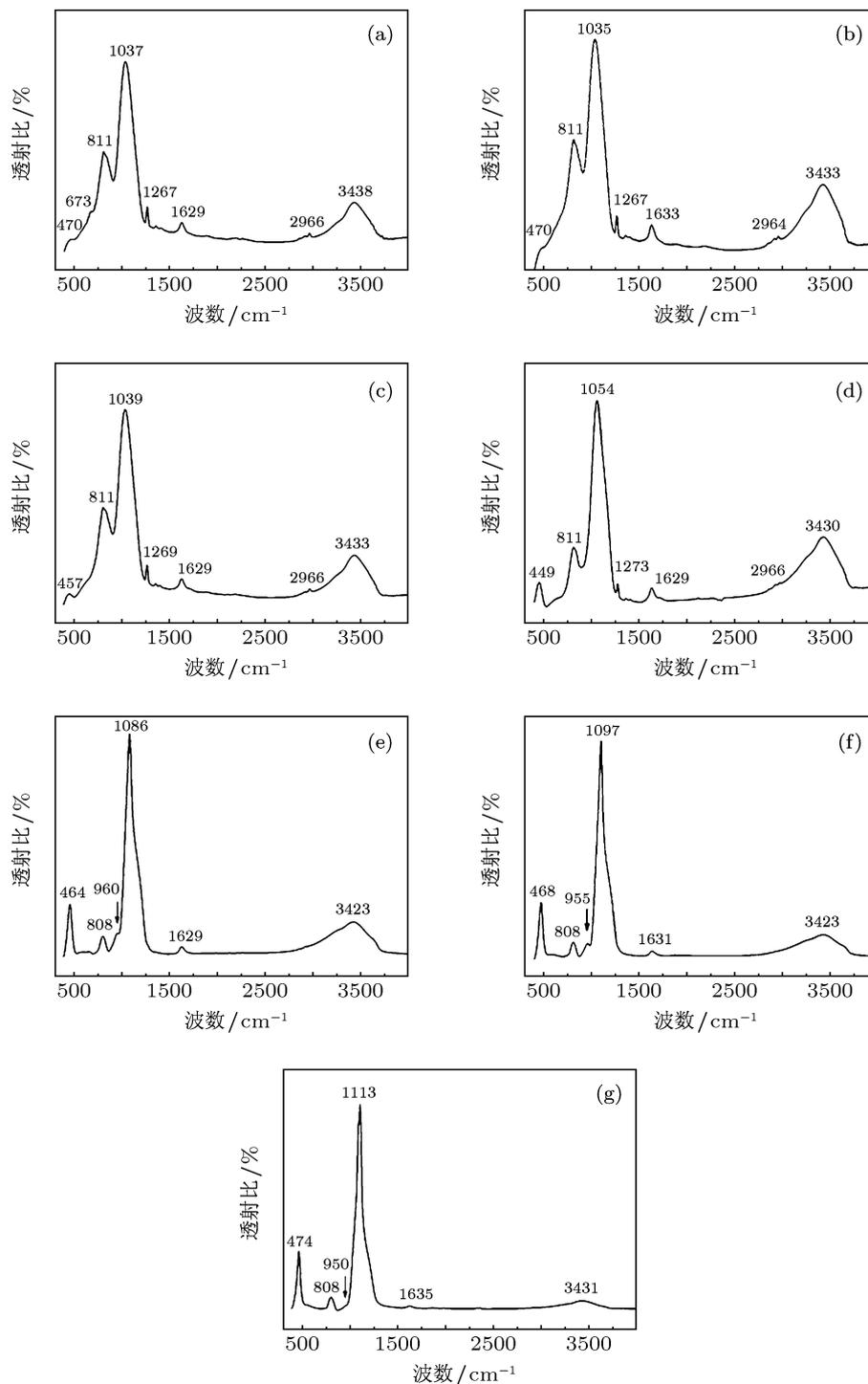
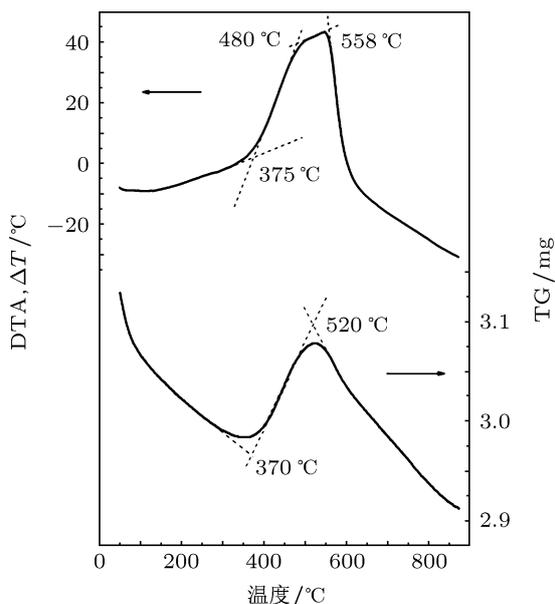


图 2 未煅烧和在不同温度下煅烧后 SiO_x 样品的 FTIR 数据 (a) 未煅烧; (b) 200 °C; (c) 300 °C; (d) 400 °C; (e) 500 °C; (f) 600 °C; (g) 800 °C

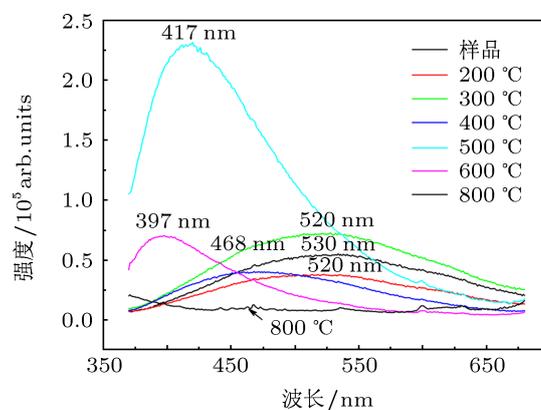
图3 未煅烧 SiO_x 样品的 TG/GTA 结果

3.4 荧光性质

图4显示了 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒在六种不同煅烧温度对应样品的荧光光谱性质. 所有样品的激发波长为 325 nm, 并使用戴上波长为 370 nm 的滤色片. 结果显示未煅烧的样品在 350—700 nm 范围内拥有一个较宽的荧光光谱, 峰位在 530 nm. 随着煅烧温度的升高, 样品的荧光光谱的峰位发生蓝移, 且半峰宽变窄. 在煅烧温度为 200 和 300 °C 时, 煅烧后样品的荧光光谱的峰形没有发生太大变化, 峰的位置都相应地有蓝移, 峰位在 520 nm 处. 随煅烧温度的升高, 煅烧后样品的峰位从 530 nm 蓝移到 468 nm (400 °C), 417 nm (500 °C), 397 nm (600 °C). 在 500 °C 煅烧后, 样品的荧光光谱的峰强最大. 进一步提高煅烧温度, 样品的荧光峰的强度大大减弱; 当煅烧温度为 800 °C 时, 样品的荧光光谱的峰强几乎为零. 但我们依然能发现峰位已蓝移到 370 nm 之外, 而荧光峰的强度已经很弱了.

为进一步研究含碳的 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒在不同煅烧温度下的荧光性质, 我们利用荧光显微技术对不同煅烧温度下样品的荧光性质进行了表征. 图5是利用合适波长的光激发未煅烧和煅烧后的样品, 所发出的红、绿、蓝三色荧光的显微照片. 结果显示未煅烧样品所发射的红光和绿光比其发射的蓝光的强度要大些. 在 200, 300 和 400 °C 三种温

度煅烧后样品发射的红光和绿光的强度要比蓝光强些, 且这三种煅烧样品发射的蓝光强度很弱. 但当煅烧温度升到 500 °C 时, 样品发射的三色光的强度发生了较大变化: 蓝光和绿光的强度比红光的强度大许多. 煅烧温度继续升高, 对应样品的红、绿、蓝三色光的强度明显减弱, 特别是红光的强度减弱最为明显. 当煅烧温度升高到 800 °C 时, 对应样品已经没有红、绿、蓝三色荧光, 强度为零. 这与图4荧光光谱的结果是一致的. $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒在空气中煅烧后荧光性质的变化体现了该纳米颗粒在空气中被氧化和结构调整的过程. 因为硅油在高温裂解后生成的 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒的产物中存在大量的有机碳和无定形碳, 特别是产物的表面会吸附大量这样的有机物; 若取适量的产物放入去离子水中, 会发现 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒不溶于水中, 反而在水的表面形成一个较致密的 SiO_x 纳米颗粒膜. 同时 X 射线数据表明 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒是非晶的, 其中会存在大量的缺陷 [8-16]. 正是这些缺陷的变化决定了煅烧后 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒的荧光性质. 随着煅烧温度的升高, SiO_x 纳米颗粒中与碳有关的缺陷 (表面态) 减少或消失, 其对应的荧光峰的强度会减弱; 同时对应的与氧有关的缺陷会相应地有所增加. 因此, 当煅烧温度为 500 °C 时, 与氧有关的缺陷最多, 所以煅烧后样品的荧光强度最强. 但在更高温度煅烧时这种与氧有关的缺陷会大量减少, 所以 SiO_x 纳米颗粒样品在 600 °C 煅烧后, 荧光光谱的强度降低. 特别是煅烧温度为 800 °C 时, 样品进行内部结构的调整, 从一个网络结构向一个三维结构变化, 导致氧缺陷大量减少, 使样品的荧光强度大大降低.

图4 未煅烧和在不同温度下煅烧后 SiO_x 样品的 PL 数据

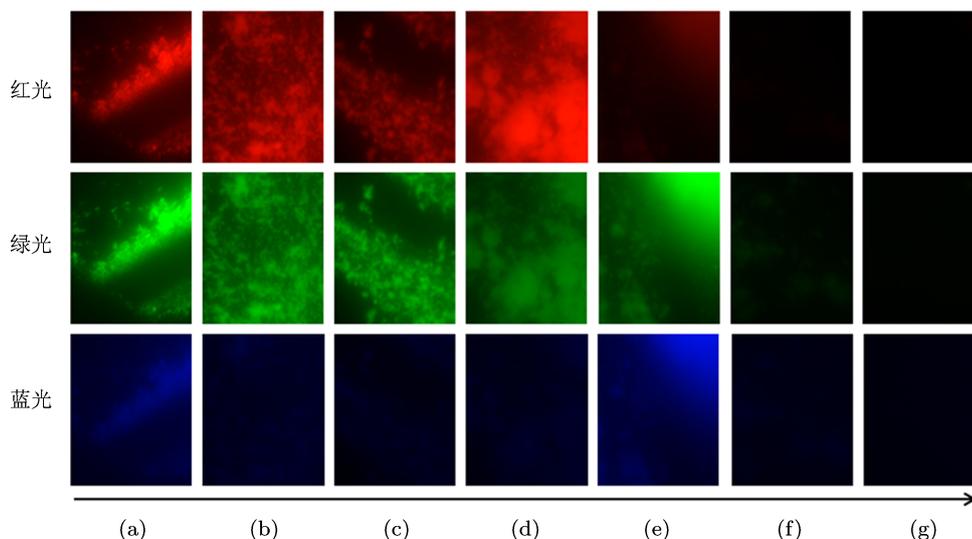


图5 未煅烧和在不同温度下煅烧后 SiO_x 样品的荧光显微照片 (a) 未煅烧; (b) 200 °C; (c) 300 °C; (d) 400 °C; (e) 500 °C; (f) 600 °C; (g) 800 °C. 红光的激发光的波长范围 525—540 nm; 绿光的激发光的波长范围 465—495 nm; 蓝光的激发光的波长范围 340—380 nm

4 结论

本文利用高温裂解硅油的方法制备了 $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒. 该颗粒在空气中经不同温度煅烧后, 样品的直径、成分和光学性质发生了很大的变化. 在 500 °C 煅烧后, $\text{SiO}_x\text{:C}$ 颗粒的荧光强度最强, 反映了样品中与氧相关的缺陷达到一个合适的量, 而使样品经过煅烧后荧光大大增强, 且峰位也向短波

段进行蓝移. 样品的扫描电镜、傅里叶红外光谱、荧光光谱以及荧光显微照片结果充分显示样品在空气中 500 °C 煅烧后, 样品的性质发生变化. 随着煅烧温度的升高, $\text{SiO}_x\text{:C}$ 纳米颗粒在空气中的碳几乎被完全氧化的同时, 样品中的氧缺陷迅速减少, 导致其荧光强度大大降低. 这种荧光性质随煅烧温度的升高而变化的行为与材料中所包含的缺陷种类、含量及材料结构的关系, 有待进一步研究.

- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Kim T Y, Park N M, Kim K H, Sung G Y, Ok Y W, Seong T Y, Choi C J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5355
- [3] Hessel C H, Henderson E J, Veinot J G C 2006 *Chem. Mater.* **18** 6139
- [4] Matthew C B, Kelly P K, Yu P R, Joseph M L, Qing S, Wyatt K M, Randy J E, Arthur J N 2007 *Nano. Lett.* **7** 2506
- [5] Park J H, Gu L, von Maltzahn G, Ruoslahti E, Bhatia S N, Sailor M J 2009 *Nature Mater.* **8** 331
- [6] Heinrich J L, Curtis C L, Credo G M, Sailor M J, Kavanagh K L 1992 *Science* **255** 66
- [7] Godefroo S, Hayne M, Jivanescu M, Stesmans A, Zacharias M, Lebedev O I, van Tendeloo G, Moshchalkov V V 2008 *Nature Nanotech.* **3** 174
- [8] Zheng L R, Huang B B, Wei J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8612 (in Chinese) [郑立仁, 黄柏标, 尉吉勇 2009 物理学报 **58** 8612]
- [9] Zheng L R, Huang B B, Wei J Y 2009 *Chem. J. Chinese U.* **30** 250 (in Chinese) [郑立仁, 黄柏标, 尉吉勇 2009 高等学校化学学报 **30** 250]
- [10] 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]
- [11] Peng X S, Wang X F, Zhang J, Wang Y W, Sun S H, Meng G W, Zhang L D 2002 *Appl. Phys. A* **74** 831
- [12] Kar S, Chaudhuri S 2005 *Solid State Commun.* **133** 151
- [13] Skuja L, Tanimura K, Itoh N 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 3518
- [14] Salh R, von Czarnowski A, Fitting H J 2005 *Phys. Status Solidi* **2** 580
- [15] Fitting H-J, Salh R, Schmidt B 2008 *J. Non-Cryst. Solids.* **354** 1697
- [16] Fitting H-J, Salh R, Schmidt B 2007 *Semiconductors* **41** 453
- [17] Lau S P, Marshall J M, Dyes T E 1995 *Phil. Mag.* **B 72** 323
- [18] Choi K, Uchida Y, Matsumura M 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 1648
- [19] Liao L S, Bao X M, Zheng X Q, Li N S, Min N B 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 850
- [20] Rebohle L, Lehmann J, Prucnal S, Kanjilal A, Nazarov A, Tyagulskaa I, Skorupa W, Helm M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 071908
- [21] Ogi T, Kaihatsu Y, Iskandar F, Wang W N, Okuyama K 2008 *Adv.*

- Mater.* **20** 3235
[22] Bhusari D M, Kshirsagar S T 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 15
[23] Wang L, Xu J, Ma T F, Li W, Huang X F, Chen K J 1999 *J. Alloys Compds.* **290** 273
[24] Inagaki N, Tasaka S, Ake H 1994 *Polym. Bull.* **33** 709
[25] Locovsky G, Manitini M J, Srivastava J K, Irene E A 1987 *J. Vac. Sci. Technol. B* **5** 530

Optical properties of amorphous $\text{SiO}_x\text{:C}$ particles calcined in air at elevated temperature*

Zheng Li-Ren¹⁾ Huang Bai-Biao^{2)†} Wei Ji-Yong²⁾ Dai Ying²⁾

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

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

(Received 7 April 2012; revised manuscript received 22 May 2012)

Abstract

Amorphous $\text{SiO}_x\text{:C}$ particles are prepared by pyrolyzing method, and then they are calcined in an air ambient at different temperatures. The structures morphologies and optical properties of samples are analyzed with FTIR spectrum, scanning electron microscopy and fluorescent microscope, respectively. The results show that the luminescence band is blue-shifted with the increase of the annealing temperature. The particles exhibit the highest photoluminescence intensity with the 417 nm peak when annealed at 500 °C. And the particles possess red, green or blue light emissions at room temperature when irradiated with appropriate wavelengths. Upon heating at a higher temperature (600 °C or 800 °C), the fluorescence intensity of the $\text{SiO}_x\text{:C}$ sample decreases. We think that the phenomenon is attributed to the reduction of the number of oxygen defects in the sample heated at high temperature.

Keywords: amorphous $\text{SiO}_x\text{:C}$ nanoparticles, photoluminescence, Fourier transform infrared spectroscopy, heat treatment

PACS: 78.55.-m, 81.07.Wx, 61.82.Rx

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB613302), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2012EMQ012), the Open Subject of the State Key Laboratory of Crystal Materials (Shandong University) (Grant No. KF1001) and the Shandong Province Tai'An Science Technology Development Program, China (Grant No. 20112023).

† E-mail: bbhuang@sdu.edu.cn