

# 一维硅氧线的水热法制备及光致发光\*

李小祥 唐元洪<sup>†</sup> 林良武 李甲林

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

**摘要:** 以 SiO<sub>2</sub> 粉末为原料, 采用水热法成功地制备出一维纳米硅氧线, 并通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察该一维硅氧线的形貌, 可知其直径为 100~200nm, 长度可以达到几十微米. X 射线能谱仪(EDS)定量分析了该一维材料的成分, 表明该纳米线由硅和氧两种元素组成. 荧光光谱法测试了硅氧线的发光光谱, 表明在 426 和 446nm 处有较强的发光. 通过不同条件下的对比实验得到制备该纳米线的最佳条件, 同时根据实验结果提出了该方法制备硅氧线的生长机理.

**关键词:** 水热法; 硅氧线; PL 光谱; 生长机理

EEACC: 0510

中图分类号: TN252

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)07-1083-05

## 1 引言

氧化硅作为绝缘层在集成电路中被广泛应用, 人们对它的发光性能做了大量的研究. 氧化硅的光致发光能隙在 1.9~4.3eV(650~290nm)之间, 具有较宽的发光范围, 是一种比较好发光材料, 在发光器件的制备中具有很大的应用潜力. 由于纳米材料具有许多特有的物理和化学性质, 因而氧化硅的一维纳米结构受到了广泛关注, 现在对氧化硅一维纳米结构的研究主要包括纳米管<sup>[1,2]</sup>和纳米线<sup>[3~12]</sup>. 在所看到的文献中, 制备氧化硅纳米线的方法主要有以下几种: 激光烧蚀法<sup>[3]</sup>, 溶胶-凝胶模板法<sup>[4]</sup>, 热蒸发法<sup>[5~7]</sup>和化学气相沉积法<sup>[8,9]</sup>等. 激光烧蚀、热蒸发、化学气相沉积等方法都需要比较高的温度, 绝大部分反应温度介于 900~1300℃ 之间. 模板法制备硅氧线所需的温度虽然较低, 但是所制得的氧化硅纳米线的长度和直径都受到模板的限制, 且表面比较粗糙. 而且现在硅氧线的制备大多数应用了各种催化剂, 比如 Fe<sup>[5]</sup>, Sn<sup>[10]</sup>, Fe-Co-Ni<sup>[7]</sup>, 应用最多的是金属 Ga<sup>[6,8,9,11,12]</sup>, 这给纳米线的纯度和性能测试带来了一定的负面影响. 文中, 采用水热法在较低的温度下成功地制备出氧化硅线, 并且在实验过程中没有添加任何催化剂. 采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察了所得硅氧线的形貌, X 射线能谱仪(EDS)定量分析了该材料的成份组成, 荧光光谱测试该材料的发光性能, 并对制备硅氧线的最佳条件及其生长机理作了详细的

讨论.

## 2 实验

实验采用的设备是由大连自控设备厂生产的 GCF-1 反应釜, 使用的原料是由 Alfa 公司提供的纯度 99.5%, 粒径为 325 目的 SiO<sub>2</sub> 粉末和纯度为 99.5%, 粒径为 15nm 的 SiO<sub>2</sub> 粉末. 称取一定量的原料和蒸馏水置于反应釜中, 并保持反应釜的填充度为 5%, 密封后设置保持温度、加热电压和搅拌速度. 加热至 450℃, 压力在 7.5~9.0MPa 之间, 保温一段时间后自然冷却至室温. 反应完成后, 在反应釜的釜盖上收集到白色的絮状物, 制备试样进行 XRD, SEM, TEM, PL 等测试.

实验中所用到的测试设备有: SIEMENS-D5000 X 射线衍射仪, JSM-6700F 扫描电子显微镜, JEM-3010 透射电子显微镜, 日立 F-4500 荧光光度计, 以及附在扫描电镜上的牛津 X 射线能谱仪等.

## 3 结果与讨论

图 1 是研制样品的 SEM 照片, 从图中可以看出, 水热法研制的硅氧线直径范围在 100~200nm, 大多数直径接近 200nm, 尺寸分布比较均匀, 表面较光滑, 长度可以达到几个到几十个微米. 图中还可以看到少量的颗粒, 可能是没有反应完全的原料. 图 1(b)是图 1(a)中箭头处的 EDS 图谱, 说明该硅氧线中 Si 和 O 元素的原子数比是 1:1.16, 与文献

\* 教育部新世纪优秀人才基金资助项目(批准号:NCET-04-0773)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: yhtang@hun.cn

2006-12-22 收到, 2007-02-28 定稿

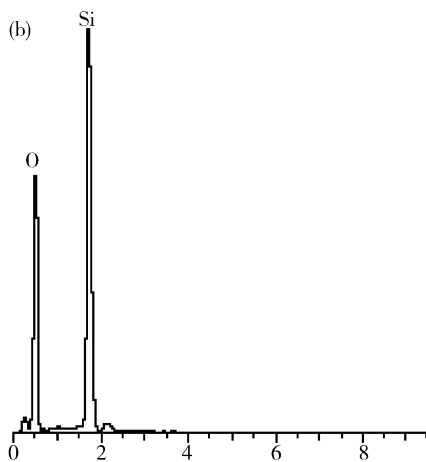
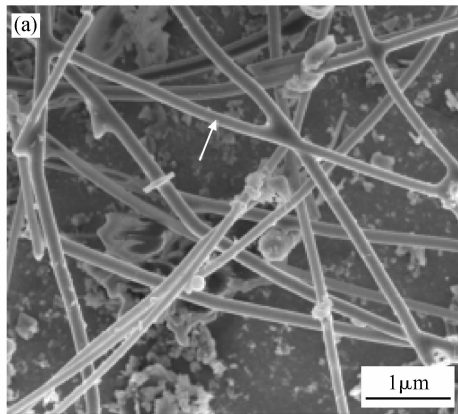


图 1 水热法制备硅氧线的 SEM 相片(a)和 EDS 图谱(b)  
Fig. 1 A typical SEM photo (a) and EDS graph (b) of  $\text{SiO}_x$  nanowires synthesized by hydrothermal method

[3,7,9]中所报道的 1 : 1.2 相近,但是与文献[5]中所报道的 1 : 1.4 相差较大.

图 2 是样品的 TEM 照片,图 2(a)是多根氧化硅纳米线的图片,从图中可以看出硅氧线的直径在 100~200nm 之间,这与 SEM 的测试结果相符,图

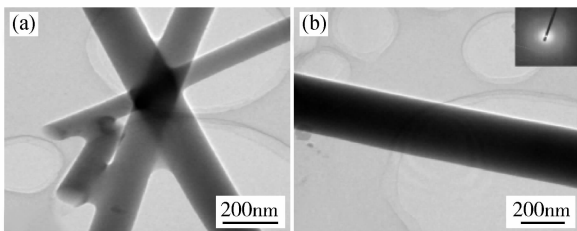


图 2 一维硅氧线的 TEM 照片 (b)图中右上角插图为硅氧线的电子衍射图.

Fig. 2 TEM photos of  $\text{SiO}_x$  nanowires Inset figure in (b) is the corresponding highly diffusive ring pattern of electron diffraction.

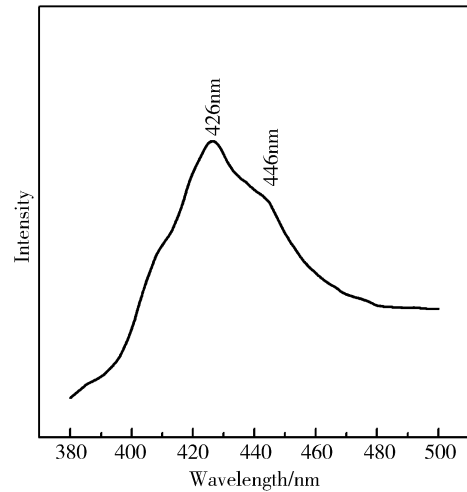
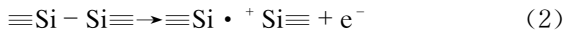


图 3 室温下所得样品的 PL 光谱  
Fig. 3 Room temperature PL spectrum of  $\text{SiO}_x$  nanowires with excitation of 320nm

中还可以看出多根氧化硅纳米线融交在一起,这可能是多根纳米线在保温条件下融合形成的.图 2(b)为单根氧化硅纳米线的 TEM 照片,直径为 200nm,硅氧线表面光滑,没有附着其他杂质,同时纳米线的图像均匀,没有形成硅基纳米材料中典型的  $\text{SiO}_2$  鞘层<sup>[13~15]</sup>.附在图 2(b)右上角的插图是硅氧线的选区电子衍射图像,是典型的弥散斑点,说明所得到的材料是一种非晶结构.因此采用水热法制得的硅氧线表面光滑,材质分布均匀,是一种非晶纳米材料,与其他方法制得的一维硅基材料有较大的差别,这可能与制备方法有很大关系.

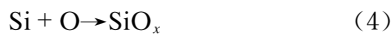
图 3 是室温下氧化硅纳米线在波长为 320nm 的 Xe 灯激发器激发下的 PL 谱,从图中很容易看出,水热法制得的一维硅氧线分别在 426nm (2.92eV) 和 446nm (2.79eV) 处有发光峰,发光带主要位于可见光区的蓝光范围,这与一些关于一维硅氧线发光现象<sup>[3,7,9,16]</sup>的报道有所不同.Yu 等人<sup>[3]</sup>采用激光烧蚀法制得的硅氧线在 470 和 420nm 处有发光峰;Jiang 等人<sup>[7]</sup>所得到的硅氧线的 PL 峰在 525nm 处;Hu 等人<sup>[16]</sup>制得的硅氧线在 540nm 处有较强的绿色发光,但是 Yan 等人<sup>[9]</sup>的硅氧线 PL 发光峰在 436 和 460nm 处,与实验结果相近,Wang 等人<sup>[17]</sup>所得到的硅氧线的发光峰在 446nm,与实验结果相同.

对氧化硅膜的发光性能已有比较深入的研究<sup>[18,19]</sup>,研究表明,氧化硅的发光主要是由内部和外部原因引起的.内部原因指的是氧化硅完美 Si-O-Si 晶格中氧受到辐射位移而形成发光中心(1);外部原因是指在制备过程中留下的各种缺陷形成的发光中心,比较典型的是由氧空位引起的发光中心(2).



同时还指出材料中的 Si-OH 结构对发光强度和波长都有较大的影响, Nishikawa 等人<sup>[18]</sup>指出缺氧的氧化硅在 2.7eV 处有一发光峰, 富含-OH 的氧化硅在 3.1eV 处有一发光峰. 制备的硅氧线中氧的比例远小于 1:2, 存在很多的氧空位, 形成很多的氧空位发光中心, 因而可以认为 446nm (2.79eV) 处的发光峰是由氧空位引起的, 与 Nishikawa 所得到结果的偏差是由所得到的硅氧线的硅氧原子比例较低引起的. 同时实验采用的是水热法, 在高温和高压的水热条件下有利于形成 Si-OH 结构, 得到的硅氧线富含-OH 结构, 可以认为 426nm (2.92eV) 的发光峰是由硅氧线中的-OH 结构引起的. 同时纳米材料存在小尺寸效应和量子效应, 其比表面积随着材料尺寸的减小而显著增加, 表面上存在大量的悬挂键和缺陷, 从而引起能带中形成一些局域态; 纳米材料尺寸减小引起其能级分裂, 形成激子能级, 这些缺陷和能级的形成对纳米材料的发光也有一定的影响.

采用水热法制得的硅氧线表面光滑, 内部材质分布均匀, 是一种非晶结构, 与其他方法得到的硅基纳米材料<sup>[13~15]</sup>有较大的区别. 实验采用的高温高压条件下的水热环境对制备硅氧线的形貌, 性能等有非常大的影响. 首先讨论该条件下发生的化学反应, 从图 1(b) 中的 EDS 分析可以知道该方法制备的硅氧线的硅和氧的原子比例为 1:1.16, 比原料 SiO 有所提高. 同时, 对没有添加 SiO<sub>2</sub> 时釜底的残渣进行了 XRD 测试, 如图 4 所示. 因为所用的原料尺寸较小, 因而所得到的图谱有些弥散, 但是可以明显地看到在  $\theta = 26.64^\circ$  和  $28.03^\circ$  处有两个峰, 这分别是 SiO<sub>2</sub> 的和 SiO 的最强峰位置, 其他的衍射峰可能被由于尺寸较小引起的弥散而覆盖了, 这也足以说明在反应中生成了 SiO<sub>2</sub>. 因此可以推测在高温高压条件下发生了以下反应:



水热环境下的反应相对激光烧蚀、CVD 反应炉等方法<sup>[13~15]</sup>而言速度比较缓慢, 反应比较充分. 因而得到的硅氧线表面光滑, 没有因为反应剧烈而形成粗糙的表面, 同时直径也比其他方法得到的样品要粗. 絮状硅氧线是在反应釜的釜盖上收集到的, 而在反应过程中釜盖上通有冷却水, 因此釜体内自下而上形成负温度梯度, 釜盖的温度最低, 这给硅氧线的生长提供了条件. 釜盖的温度相对较低, 从釜底分解出来的 Si 和 O 在釜盖处快速地成核生长, 形核后不断地从气态中吸收 Si 和 O, 且硅氧线中 Si 和 O 在较低的温度下不可能大量地迁移, 因而硅氧线中

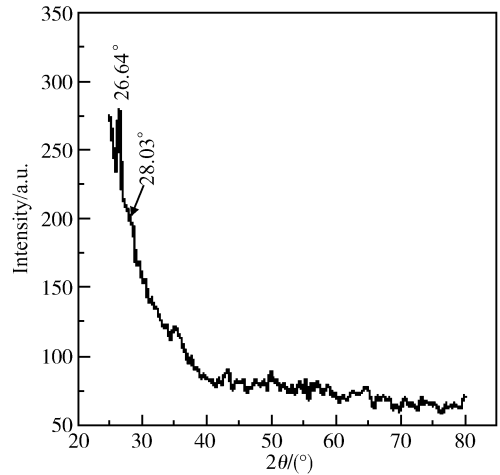


图 4 釜底残渣的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD graph of the remains at the bottom of the kettle

的 Si 和 O 分布均匀, 没有形成硅基纳米材料中的 SiO<sub>2</sub> 鞘层. 而且在温度较低的情况下不可能结晶形成晶体, 所以实验所得到的硅氧线材质分布均匀, 是一种非晶结构.

为了探讨水热环境下硅氧线的生长过程和最佳条件, 我们做了大量的对比实验. 当温度和压力较低的情况下得到的全是颗粒, 颗粒上棱角分明, 为典型的机械破碎形貌, 因而可以断定在较低的温度和压力下, SiO 基本上没有发生变化. 当压力达到 6.0MPa, 温度达到 400℃ 左右, 所得到的样品表面比较光滑, 呈熔融状, 说明在这一条件下 SiO 开始发生反应, 所以实验中采用的条件必须高于这一条件. 对比实验说明制备硅氧线的最佳条件是温度为 450℃, 压力为 7.5~9.0MPa, 保温时间为 6~8h. 同时, 单独以 SiO 为原料时, 几乎没有生成硅氧线, 大多为尺寸比原料大、熔融状态下的颗粒. 当加入适量的 SiO<sub>2</sub> 粉末 (0.06wt%) 时, 釜盖上沉积大量的絮状硅氧线 (如图 1(a)), 加入过量的 SiO<sub>2</sub> 粉末时 (0.15wt%), 虽然可以生成硅氧线, 但是硅氧线表面形成许多小凸起, 表面比较粗糙, 如图 5(a) 所示. 对硅氧线中凸起部分进行 EDS 测试, 结果说明突起处的 Si 和 O 元素的原子比例接近 1:2, 可以认为这些突起主要由过量的 SiO<sub>2</sub> 粉末引起的. 对加入适量 SiO<sub>2</sub> 时所得到的硅氧线的端部进行 EDS 测试, 所得到的结果与图 5(b) 的结果类似, Si 和 O 元素的原子比例接近 1:2, 因而 SiO<sub>2</sub> 粉末对硅氧线的生长起着比较重要的作用. 综合前面的结果, 可以把水热法制备硅氧线的过程分为以下几步: 首先, SiO 是一种比较容易分解的硅氧化物, 在高温高压条件下分解成 Si 和 O; SiO<sub>2</sub> 是稳定的硅氧化物, 在所采用的条件下很难分解, 从 SiO 分解出来的 Si 和 O、纳

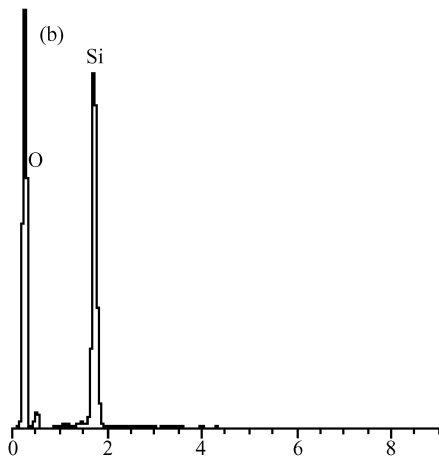
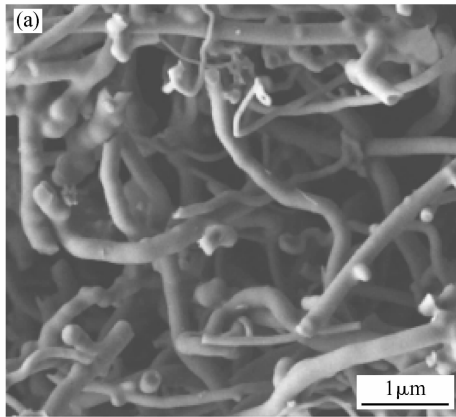


图 5 采用过量  $\text{SiO}_2$  粉末时生成硅氧线的 SEM 照片(a)和图中凸起的 EDS 图谱(b)

Fig. 5 SEM photo of  $\text{SiO}_x$  nanowires with surplus  $\text{SiO}_2$  powders (a) and the EDS graph of the protuberance on  $\text{SiO}_x$  nanowires (b)

米级的  $\text{SiO}_2$  粉末与超临界态的水混合在一起,充满了整个釜体;釜内自下而上形成负温度梯度,在温度最低的釜盖上形成以  $\text{SiO}_2$  粉末为核心的晶核,形核后不断吸收气态中的 Si 和 O,在反应釜的特殊环境和较长的保温时间下,纳米线在生长过程中既增长了长度同时也加大了直径,最终生长成直径在 100~200nm,长度达微米级的硅氧线,具体如图 6 所示.加入过量的  $\text{SiO}_2$  粉末时,在硅氧线的生长过程中其表面还会形成许多晶核,它们最后转化成硅氧线上的凸起.因此在没有添加金属催化剂的条件下制备的表面光滑、材质分布均匀、非晶硅氧线,其生长过程是一种气相-固相(V-S)生长机制.

#### 4 结论

文中报道了采用水热法在  $450^\circ\text{C}$ ,  $7.5 \sim$

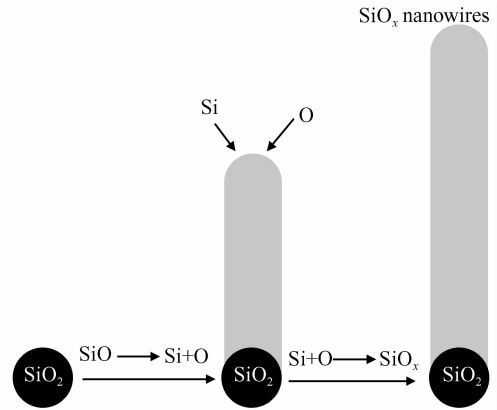


图 6 水热法制备硅氧线的生长机理示意图

Fig. 6 Growth sketch map of  $\text{SiO}_x$  synthesized by hydrothermal method

9.0MPa 条件下制备的硅氧线,它是一种表面光滑、材质均匀、非晶的一维纳米材料.室温下 PL 测试表明该硅氧线在 426 和 446nm 处有较强的发光现象,主要在可见光区.该发光现象可能是由硅氧线中的氧空位和-OH 结构引起的.同时通过对比实验得知  $\text{SiO}_2$  粉末在硅氧线的生长中起着比较重要的作用,硅氧线的生长过程是一种气相-固相(V-S)机制.

#### 参考文献

- [1] Chen Y J, Xue X Y, Wang T H. Large-scale controlled synthesis of silica nanotubes using zinc oxide nanowires as templates. *Nanotechnology*, 2005, 16(9): 1978
- [2] Kovtyukhova N I, Mallouk T E, Mayer T S. Templated surface sol-gel synthesis of  $\text{SiO}_2$  nanotubes and  $\text{SiO}_2$ -insulated metal nanowires. *Adv Mater*, 2003, 15(10): 780
- [3] Yu D P, Hang O L, Ding Y, et al. Amorphous silica nanowires: intensive blue light emitter. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3076
- [4] Zhang M, Bando Y, Wada K, et al. Synthesis of nanotubes and nanowires of silicon oxide. *J Mater Sci Lett*, 1999, 18: 1911
- [5] Liang C H, Zhang L D, Meng G W, et al. Preparation and characterization of amorphous  $\text{SiO}_x$  nanowires. *J Non-cryst Solid*, 2000, 277: 63
- [6] Zheng W P, Sheng D, David B B. Liquid gallium ball/crystalline silicon polyhedrons/aligned silicon oxide nanowires sandwich structure: an interesting nanowires growth route. *Appl Phys Lett*, 2003, 86(15): 3159
- [7] Jing Z, Xie T, Yuan X Y, et al. Catalytic synthesis and photoluminescence of silicon oxide nanowires and nanotubes. *Appl Phys A*, 2005, 81(3): 447
- [8] Pan Z W, Sheng D, David B B, et al. Temperature dependence of morphologies of aligned silicon oxide nanowires assemblies catalyzed by molten gallium. *Nano Lett*, 2003, 3(9): 1279
- [9] Yan X Q, Zhou W Y, Sun L F, et al. The influence of hydrogen on the growth of gallium catalyzed silicon oxide

- nanowires. *J Phys Chem Solids*, 2005, 66, 701
- [10] Zhang J, Xu B L, Yang Y D, et al. Catalyzed-assisted growth of well-aligned silicon oxide nanowires. *J Non-Cryst Solid*, 2006, 352: 2859
- [11] Pan Z W, Dai Z R, Ma C, et al. Molten gallium as a catalyst for the large-scale growth of highly aligned silica nanowires. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(8), 1817
- [12] Hu P A, Liu Y Q, Wang X B. Synthesis of highly aligned silicon oxide nanowires and their novel patterns. *Appl Phys A*, 2003, 77: 743
- [13] Tang Y H, Zhang Y F, Wang N, et al. Si nanowires synthesized from silicon monoxide by laser ablation. *J Vac Sci Tech B*, 2001, 19: 317
- [14] Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, et al. Si nanowires grown from silicon oxide. *Chem Phys Lett*, 1999, 299: 237
- [15] Yao Y, Li F H, Lee S T. Oriented silicon nanowires on silicon substrates from oxide-assisted growth and gold catalyst. *Chem Phys Lett*, 2005, 406: 381
- [16] Hu J Q, Jiang Y, Meng X M, et al. A simple large-scale synthesis of very long aligned silica nanowires. *Chem Phys Lett*, 2003, 367: 339
- [17] Wang Y W, Liang C H, Meng Q W, et al. Synthesis and photoluminescence properties of amorphous silica nanowires. *J Mater Chem*, 2001, 336: 53
- [18] Nishikawa H, Shiroyama T, Nakamura R, et al. Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation. *Phys Rev B*, 1992, 45: 586
- [19] Chang H J, Chen Y F, Lin H P, et al. Strong visible photoluminescence from SiO<sub>2</sub> nanotubes at room temperature. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3791

## Preparation of SiO<sub>x</sub> Nanowires by Hydrothermal Method and Their Photoluminescence \*

Li Xiaoxiang, Tang Yuanhong<sup>†</sup>, Lin Liangwu, and Li Jialin

(College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** SiO<sub>x</sub> nanowires were successfully fabricated by a hydrothermal method using SiO powder as raw material. SEM and TEM photos show that the diameter and the length of these nanowires are about 100~200nm and tens of microns, respectively. EDS was introduced to quantitatively analyze the components and show that SiO<sub>x</sub> nanowires are only composed of Si and O. The PL spectrum shows that the nanowires have two fluorescent excitations at 426 and 446nm. The best preparation condition has been obtained by a series of contrastive experiments with different conditions. Meanwhile, a mechanism is given in this letter for the synthesis of SiO<sub>x</sub> nanowires by the hydrothermal method.

**Key words:** hydrothermal method; SiO<sub>x</sub> nanowires; PL spectrum; mechanism

**EEACC:** 0510

**Article ID:** 0253-4177(2007)07-1083-05

\* Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University of the Ministry of Education of China (No. NCET-04-0773)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: yhtang@hun.cn

Received 22 December 2006, revised manuscript received 28 February 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics