

硅纳米管的水热法合成与表征^{*}

裴立宅 唐元洪[†] 陈扬文 郭池 张勇

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 采用水热法成功合成了新型的硅纳米管一维纳米材料, 并采用透射电子显微镜、选区电子衍射分析、能量色散光谱及高分辨透射电子显微镜对合成的硅纳米管进行了表征. 研究表明硅纳米管是一种多壁纳米管, 为立方金刚石结构, 生长顶端呈半圆形的闭合结构, 由内部为数纳米的中空结构, 中部为晶面间距约 0.31nm 的晶体硅壁层, 最外层为低于 2nm 的无定形二氧化硅等三部分组成.

关键词: 硅纳米管; 水热法; 结构; 表征

PACC: 6146; 8160C

中图分类号: TN304.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)08-1562-05

1 引言

自从碳纳米管^[1]及硅纳米线^[2,3]等一维纳米材料被成功合成后, 立刻引起了诸多领域科学家的极大关注与浓厚兴趣, 一维纳米材料的研究成为了当今基础和应用研究的热点. 碳纳米管是否具有金属或半导体特性取决于纳米管的石墨面碳原子排列的螺旋化方向^[4,5], 然而到目前为止, 还没有人成功制备出金属或半导体碳纳米管, 因此虽然碳纳米管作为场效应晶体管(FET)及纳米电子集成电路的研究已有报道^[6,7], 但是碳纳米管在应用上还有很大的局限性. 同时由于硅纳米一维材料与现有硅技术极好的兼容性, 使其具有代替碳纳米管的潜力. 目前已经采用物理及化学方法成功合成了硅的实心一维纳米材料——硅纳米线^[8,9], 但是由于元素硅的硅键为 sp^3 杂化, 而不是易于形成管状具有石墨结构的 sp^2 杂化, 所以硅的中空一维纳米材料, 硅纳米管难于合成. 因此, 目前在硅纳米管, 尤其是自组生长的硅纳米管的合成方面仍是一个极具挑战性的难题. 对硅纳米管模型进行理论研究表明硅纳米管可以稳定存在, 同时也发现稳定的硅纳米管结构总是具有

半导体性能^[10,11]. 最近 Sha 等人^[12]以纳米氧化铝沟道(NCA)为衬底模板, 以硅烷为硅源、金属 Au 为催化剂, 于 620 °C, 1450Pa 时通过化学气相沉积催化生长了直径小于 100nm 的硅纳米管; Jeong 等人^[13]在 6.7×10^{-8} Pa 的真空分子束外延生长(MBE)室中于 400 °C 在氧化铝模板上溅射硅原子或硅团簇, 并于 600 °C 或 750 °C 氧化处理后制备了直径小于 100nm 的硅纳米管. 虽然目前模板法可以制得硅纳米管, 但是此法制备过程较复杂, 需要模板及金属催化剂, 同时实质上所得硅纳米管是硅原子在模板内壁无序堆积形成的.

水热法是制备纳米粉末的常用方法, 对于制备具有一维结构的纳米材料鲜有报道. 水热法成功合成了碳纳米丝及碳纳米管^[14,15]表明, 此法在制备一维纳米材料方面也有极大的应用潜力. 水热法具有成本低廉、容易操作控制及可重复性好等特点. 本文报道在没有使用催化剂及模板的前提下, 采用高压反应釜, 在超临界水热条件下合成了自组生长的一维纳米硅管, 并用 TEM, EDS, SAED 和 HRTEM 对其结构及成分进行了表征. 这是一种真正意义上的硅纳米管, 对于组装纳米器件具有重大的应用与研究意义.

^{*}教育部博士点基金资助项目(批准号:20040532014)

裴立宅 男, 1977 年出生, 博士研究生, 从事硅及相关纳米材料的研究. Email: lzpei1977@163.com

[†]唐元洪 通信联系人, 男, 1965 年出生, 教授, 博士生导师, 从事纳米信息材料的研究. Email: yhtang@hnu.cn

2004-12-14 收到, 2005-01-24 定稿

2 实验

将 2.5g 纯 SiO₂ 粉末(中彰国际有限公司,纯度 99.99%,平均粒度 73μm,密度 2.1g/cm³)和一定量的去离子水混合后置入 GCF-1L 型高压反应釜中并密封.在反应釜附带的磁力搅拌器的均匀搅拌下(转速 200r/min),控制升温速率并于温度 470℃、压力 6.8MPa 下保温 2h,随后高压反应釜自然冷却至室温.最后收集到具有大量微小的悬浮物质的微显黄色的溶液.在高分辨透镜微栅上滴加数滴溶液,并在红外线灯下烘干制备出了透镜样品.采用 JEOL JEM 2010 型透射电子显微镜(点分辨率 0.19nm,加速电压 200kV)对其结构及成分进行了表征.

3 结果与讨论

图 1 为硅纳米管的透射电子显微镜图像.从图中可观察到大量纳米管状结构,大多数纳米管呈直线状且表面较光滑干净,其外部直径一般小于 20nm,约为 8~20nm,长度达几百纳米,甚至可达微

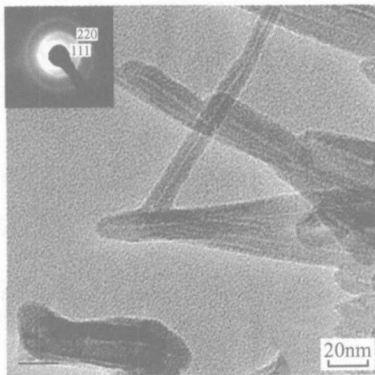


图 1 硅纳米管的典型 TEM 图像 左上角的插图为选区电子衍射(SAED)花样.

Fig.1 Typical TEM images of SiNTs The inset in left upper is a selected area electron diffraction pattern.

米级.内孔直径通常小于 5nm,有一定的直径分布,但范围较窄.EDS(见图 2)分析表明样品中含有硅与氧两种元素,且硅与氧的谱峰高基本相同,说明样品中硅、氧原子比接近 1,与原料中硅氧原子比较一致.图 1 左上角的插图为样品的选区电子衍射花样,它是典型的多晶硅电子衍射花样,这两个衍射环分别对应于(111)和(220)晶面族,相应的晶面间距分别为 0.31 和 0.19nm,表明所制备的硅纳米管为立

方金刚石结构.从 TEM 图像中还可明显观察到硅纳米管的头部都呈近似半圆的闭合结构,表明没有催化剂粒子存在,而且在管头部也未观察到开口结构.

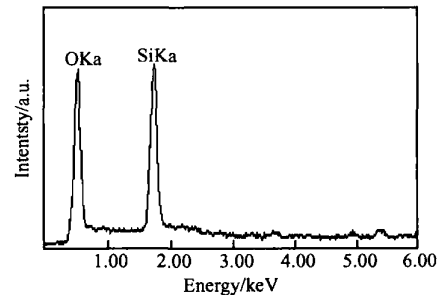


图 2 硅纳米管的 EDS 元素分析

Fig.2 Elemental analysis of SiNTs by EDS

研究表明水热法制备碳纳米管时,生成碳纳米管的条件是比较苛刻的,一般温度高于 600℃,压力在 60~100MPa 范围内^[15~18],根据我们的实验在水热条件下硅纳米管的形成显然要比碳纳米管容易的多.用水热法制备的碳纳米管有一个共同特点,即管外部直径较大,壁厚小,内孔大.据文献资料[15~18]来看,水热法制备的碳纳米管的外径通常大于 20nm,甚至可达微米级,壁厚一般为管内孔的 1/5,甚至更小.而我们所制得的硅纳米管小于 20nm,其内孔通常小于 5nm.水热法制备碳纳米管时通常需要加入金属催化剂,生成的碳纳米管的管头部通常具有开口及闭合两种结构,因此在碳纳米管中可观察到大量金属催化剂粒子^[15~18],而从硅纳米管的 TEM 图像中可以看到其头部均呈近似半圆的闭合结构,并且硅纳米管中不存在金属催化剂颗粒.因此,采用水热法得到的硅纳米管明显不同于水热法制备的碳纳米管.没有催化剂的一维纳米材料才有可能测量到纳米材料的真实性能,所以采用水热方法可以制备无金属催化剂的自组织生长的硅纳米管,以便将来进一步测量出硅纳米管的真实性能.

高分辨电子显微镜图像(HRTEM)分析可以给出硅纳米管的更多结构细节.通过 HRTEM 测量及装置在 TEM 上的软件(software of digital micrograph)计算分析硅纳米管的晶面间距、外径、内孔径、无定形外层及硅壁层厚度.图 3(a)和(b)为硅纳米管的管身及生长顶端的典型 HRTEM 图像.从 HRTEM 图像中可明显观察到硅纳米管具有中空的内孔,晶格条纹清晰的硅壁层及具有一定厚度的

无定形氧化物外层,晶格条纹平行于硅纳米管的轴向方向生长,经测量计算可知管壁层的晶面间距为 0.31nm,正好与硅{111}面相吻合.管身(图 3(a))的外径约 14nm,内孔约 1.5nm,硅壁厚约 5nm 及无定形外层厚度小于 2nm;所得到的硅纳米管的生长端(图 3(b))的外径约 13nm,内孔比管身的大一些,约 2.5nm,硅壁厚约 3~4nm 及无定形外层厚度小于 2nm.通过比较可知,管生长顶端硅壁的晶化程度低于管身的晶化程度,尤其在管半圆形的生长头部,其晶化程度更差一些,目前对出现这种现象的原因还

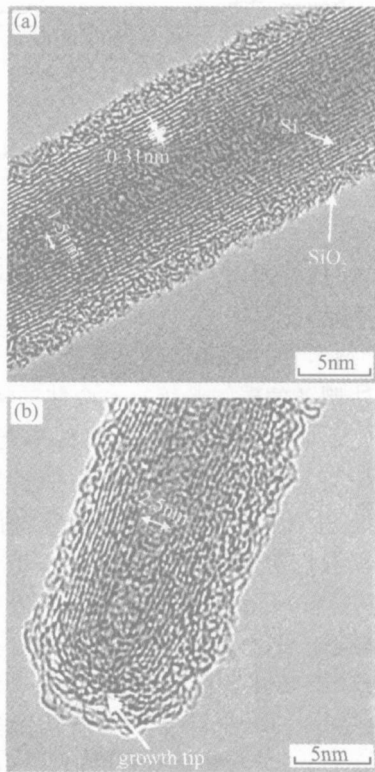


图 3 硅纳米管的 HRTEM 图像 (a) 管身;(b) 管生长顶端
Fig. 3 HRTEM images of SiNT (a) Body of a SiNT;
(b) Growth tip of a SiNT

不是很清楚.由于反应釜内的环境为氧化环境,样品中含有硅与氧两种元素,同时二氧化硅是硅的化合物中最稳定的,因此可以确定外层为无定形的二氧化硅.硅纳米管两端较为对称的硅壁层(硅壁层数一致)及无定形二氧化硅层表明所合成的硅纳米管为一种无缝的管状硅结构.因此,硅纳米管的结构由三部分组成:内部为数纳米的中空结构;中部为晶体硅所组成的管壁结构,壁厚一般小于 5nm;最外层为厚度小于 2nm 的无定形二氧化硅.从目前的高分辨透射电镜研究来看,还未观察到样品中存在单壁硅

纳米管,因此目前我们所得到的硅纳米管是一种多壁硅纳米管,这与水热法制备的碳纳米管是相似的^[15~18].

通过水热法可以合成不含催化剂的硅纳米管,这种方法具有很好的可重复性.但是目前对于水热法制备硅纳米管的生长机理还不是很清楚,初步认为高压下的水热溶液对硅纳米管的形成与生长起到了重要的催化作用, SiO_2 为亚稳结构,高压水热下分解生成了硅及硅氧化物,同时高压下的水热流体可能促进了硅及硅氧化物进行生长、移动、卷曲及重新组合.此法制备硅纳米管的生成机理可能远比其他方法的生成机理复杂得多,需要继续深入研究.

成功合成真正意义上的硅纳米管使得硅纳米管的研究不再局限于理论方面,而且对硅纳米管的实际研究成为可能.硅的体材料是间接带隙半导体,不可能发出可见光,所以目前的硅材料不能应用于光电器件中,因此硅在制备某些器件时也有其局限性.硅纳米线、碳纳米管的研究表明这些纳米材料都具有在将来的纳米电子器件中扮演重要角色的潜力^[19~20],硅纳米管本身就是一种硅材料,可能会同时兼具硅纳米线状材料及碳纳米管状材料的性能,其最大优势就是可以与现有的微电子工业相兼容,可以预见硅纳米管在将来的研究中会表现出大量不同于体材料的物理、电学、化学性能,为将来制造纳米量级的微小器件提供了继碳纳米管、硅纳米线之外又一种全新的硅纳米材料.与碳纳米管相类似,可以通过在硅纳米管的内孔填充另一类型的纳米材料,或者通过在纳米管外部表面修饰另一种纳米材料来制备不同纳米结构异质结来实现硅纳米管的应用^[21],有理论研究表明硅纳米管只存在半导体特性,并有较大的带隙宽度,在硅纳米光电器件方面具有很大的应用潜力.另外,我们所使用的制备方法也可能用于制备其他类似难于制备的半导体纳米管、纳米线的一维纳米材料,这些都会极大丰富一维纳米材料的研究内容.

4 结论

以 SiO_2 为原料,在未加入催化剂及使用模板的前提下,采用水热法于 470 °C, 6.8MPa 的条件下保温 2h 成功合成了表面光滑、直径分布为 8~20nm 的自组生长的多壁硅纳米管.硅纳米管中没有催化剂颗粒,其头部为近似半圆形的闭合结构,由三部分

组成:内部为数纳米的中空结构;中部为晶体硅管壁结构,壁厚一般不大于 5nm;最外层为厚度小于 2nm 的无定形二氧化硅外层.初步研究认为高压下的水热溶液对硅纳米管的形成和生长起到了重要的催化作用.自组生长的硅纳米管为将来制造纳米器件提供了一种全新的硅纳米材料.

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354:56
- [2] Morales A M, Lieber C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 1998, 279:208
- [3] Tang Y H, Zhang Y F, Lee C S, et al. Large scale synthesis of silicon nanowires by laser ablation. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1998, 526:73
- [4] Zhang Zhenhua, Peng Jingcui, Chen Xiaohua, et al. Current properties in doped single-walled carbon nanotubes. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(5):499 (in Chinese) [张振华, 彭景翠, 陈小华, 等. 掺杂单壁碳纳米管的电流特性. *半导体学报*, 2002, 23(5):499]
- [5] Wildoer J W G, Venema L C, Rinzler A G, et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 1998, 391:59
- [6] Tans S J, Verschueren A R M, Dekker C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 1998, 393:49
- [7] Javey A, Guo J, Wang Q, et al. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature*, 2003, 424:654
- [8] Tang Y H, Zhang Y F, Peng H Y, et al. Si nanowires synthesized by laser ablation of mixed SiC and SiO₂ powders. *Chem Phys Lett*, 1999, 314:16
- [9] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, et al. Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires. *Science*, 2000, 287(5):1471
- [10] Fagan S B, Mota R, Baierle R J, et al. Stability investigation and thermal behavior of a hypothetical silicon nanotube. *J Mol Struct (Theochem)*, 2001, 539:101
- [11] Zhang R Q, Lee S T, Law C K, et al. Silicon nanotubes: Why not. *Chem Phys Lett*, 2002, 364:251
- [12] Sha J, Niu J J, Ma X Y, et al. Silicon nanotubes. *Adv Mater*, 2002, 14(17):1219
- [13] Jeong S Y, Kim J Y, Yang H D, et al. Synthesis of silicon nanotubes on porous alumina using molecular beam epitaxy. *Adv Mater*, 2003, 15(14):1172
- [14] Gogotsi Y G, Nickel K G. Formation of filamentous carbon from paraformaldehyde under high temperatures and pressures. *Carbon*, 1998, 36:937
- [15] Libera J, Gogotsi Y. Hydrothermal synthesis of graphite tubes using Ni catalyst. *Carbon*, 2001, 39:1307
- [16] Moreno C J M, Swamy S S, Fujino T, et al. Carbon nanocells and nanotubes grown in hydrothermal fluids. *Chem Phys Lett*, 2000, 329:317
- [17] Suchanek W L, Libera J A, Gogotsi Y, et al. Behavior of C60 under hydrothermal conditions: transformation to amorphous carbon and formation of carbon nanotubes. *J Solid State Chem*, 2001, 160:184
- [18] Gogotsi Y, Libera J, Yoshimura M. Hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes. *J Mater Res*, 2000, 15(12):2591
- [19] Sun Lianliang, Li Shushen, Zhang Rong, et al. New progress in physics of semiconductor. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(10):1115 (in Chinese) [孙连亮, 李树深, 张荣, 等. 半导体物理研究新进展. *半导体学报*, 2003, 24(10):1115]
- [20] Chen Shaofeng, Xia Shan hong, Song Qinglin, et al. Field emission characteristics of carbon nanotubes. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24 (suppl):166 (in Chinese) [陈绍凤, 夏善红, 宋青林, 等. 碳纳米管的场发射特性. *半导体学报*, 2003, 24(增刊):166]
- [21] Teo B K, Li C P, Sun X H, et al. Silicon-silica nanowires, nanotubes, and biaxial nanowires: inside, outside, and side-by-side growth of silicon versus silica on zeolite. *Inorg Chem*, 2003, 42(21):6723

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Silicon Nanotubes*

Pei Lizhai, Tang Yuanhong[†], Chen Yangwen, Guo Chi, and Zhang Yong

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

Abstract: A new kind of hollow one-dimensional nanometer structure, silicon nanotubes (SiNTs), is synthesized by the hydrothermal method. The SiNTs are characterized by transmission electron microscopy, selected area electron diffraction analysis, energy dispersive X-ray spectrum, and high-resolution transmission electron microscopy. Research results demonstrate that the SiNTs with cubic diamond structure are the kind of multiwall SiNTs and have close caps at the tips. The structures of SiNTs are hollow inner pore with a diameter of several nanometers in the middle, a crystal silicon wall layer with about 0.31 nm interplanar spacing, and an amorphous silica outer layer of less than 2 nm.

Key words: silicon nanotubes; hydrothermal method; structure; characterizations

PACC: 6146; 8160C

Article ID: 0253-4177(2005)08-1562-05

* Project supported by the Doctorate Fund of the Education Ministry of China (No. 20040532014)

Pei Lizhai male, was born in 1977, PhD candidate. He is devoted to research on silicon and relative nanomaterials. Email: lzpei1977@163.com

† Tang Yuanhong corresponding author, male, was born in 1965, professor. He is devoted to research on information nanomaterials. Email: yhtang@hnu.cn

Received 14 December 2004, revised manuscript received 24 January 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics