

关于水热法生成硅纳米线的研究

周丽娜

东北大学理学院, 沈阳

摘 要 | 采用水热法在高压反应釜内的高温、高压超临界水热环境下, 以去离子水为反应介质, 使活性高且难溶于水的一氧化硅粉末 (SiO) 通过硅原子的重结晶成核生长出本征硅纳米线。通过温度控制仪控制高压反应釜内温度和压力的变化, 探索制备硅纳米线的最佳水热条件。通过多次实验探索, 得知水热法制备硅纳米线的最佳条件是温度大于等于 450°C 、压力在 $9 \sim 10\text{MPa}$ 。然后通过扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散 X 射线光谱仪 (EDX)、高分辨透射电 (HRTEM) 观察 SiNWs 的形貌和结构, 分析其组成成分。通过 SEM 可观察到硅纳米线表面光滑、最小直径达 50nm 及长度为 $3 \sim 5\mu\text{m}$, 由 EDX 图像可知 SiNWs 中只有硅和氧两种元素, 而且 $\text{Si} : \text{O}$ 原子数比为 $3.5 : 1.0$ 。在 HRTEM 下可知硅纳米线是由芯部的晶体硅结构和外部无定形的二氧化硅包覆层组成, 且包覆层小于 5nm 。研究了本征 SiNWs 的拉曼光谱, 发现拉曼主峰蓝移且在低频发生不对称宽化, 分析认为是硅纳米线中存在的压应力和缺陷导致的。同时, 在实验的基础上解释水热法制备 SiNWs 的机制, SiO 在水热环境下歧化反应生成硅和二氧化硅, 然后 Si 和 SiO_2 开始堆叠生成 SixO , 即大量的纳米团簇, 在一定温度下硅原子重结晶, 同时在 SixO 的引导下沿一维方向生长。

关键词 | 硅纳米线; 水热法; 拉曼光谱

Copyright © 2021 by author (s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



自从1998年硅纳米线(SiNWs)制备技术取得突破后,科学家们结合其他制备一维纳米材料工艺手段成功地制备了大量硅纳米线,现阶段比较成熟的硅纳米线制备方法有:激光烧蚀法、化学气相沉积法、热气相沉积法、溶液法、模板法、硅衬底生长等生长方法。但是,这些方法大多需要金属作为催化剂,不仅影响了硅纳米线固有的结构、产品的纯度及其物理性能,同时也有着各自的缺点,激光烧蚀法的设备昂贵,有机溶液生长法的溶剂有毒且需要引入贵金属作为催化剂,化学气相沉积法和热气相沉积法制备的纳米线中有大量的纳米粒子链等。水热法是制备纳米粉末的常用方法,工艺成熟并且成功的合成了碳纳米丝及碳纳米管,甚至在不加入催化剂的情况下合成了硅纳米管和硅纳米链。与以往制备硅纳米线的方法相比较,水热法成本低廉、容易操作控制及可重复性好,同时不需要引入金属催化剂,制备出的硅纳米线是本征的,能更好的展示硅纳米线本身的物理性能。碳纳米管的制备技术相当成熟且应用也十分广泛,例如可以作为增强材料来提高材料的抗拉强度、屈服强度和延伸率。相比而言,硅纳米线作为一维硅纳米材料的典型代表,除具有半导体所具有的特殊性质,还显示出不同于体硅材料的场发射、热导率及可见光致发光等物理性质,在纳米电子器件、光电器件以及新能源等方面存在巨大的潜在应用价值。而且,硅纳米线能够很好的与现有的硅技术相兼容,具有极大的市场应用潜力。Zhou等报道了采用氢氟酸腐蚀过的硅纳米线合成了化学传感器并研究了其检测 NH_3 、水蒸气的能力。硅纳米线传感器可用于免标记、实时检测生物分子,Cui等采用掺杂硅纳米线制备了用于医学上对某些生物分子及 Ca^{2+} 检测的生物分子传感器。此外,硅纳米线还应用于纳米电子器件(单电子晶体管及多重隧道结)、场效应晶体管(FET)、单电子探测器、双方向电子泵等等。为了获得纯度高、粒径均匀的硅纳米线,更好研究本征硅纳米线的物理性能,本文采用水热法在高压反应釜内的高温、高压环境下,以去离子水为反应介质,使活性高且难溶于水的SiO通过硅原子的重结晶成核生长出硅纳米线。通过SEM直观的观察了硅纳米线形貌,EDX表征组成硅纳米线的化学元素,采用HRTEM更细致的观察了SiNWs的结构和分析其

组成成分,然后研究了水热法制备出的本征硅纳米线的拉曼光谱。同时,在实验的基础上解释了水热法制备 SiNWs 的机制。

1 实验

将 1.25 gSiO 粉末(北京蒙泰科研技术开发中心,纯度 99.99%,平均粒度 75 μm)和 35 ml 去离子水混合,均匀搅拌后放入容积为 200 ml 的高压反应釜(高压反应釜的内衬是不锈钢,承受的最高温度是 500 $^{\circ}\text{C}$,最大压力为 25 MPa)内,加盖密封,调节反应釜的磁力搅拌器的转速为 300 $\text{r}\cdot\text{min}$,用温控仪控制釜体内的升温速率,并于温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 时保温 6 h,压力增长到 9.2 MPa。随后反应釜自然冷却至室温,打开釜盖,收集具有大量微小悬浮物质的上层黄色溶液、釜底的红褐色沉淀和釜盖的絮状物。用超声波清洗仪把上层黄色溶液分散 10 min,在清洗过的硅衬底上滴加数滴,放在烤箱里烘干,釜盖上刮下来的絮状物用去离子分散后,同样方法制样。采用 SEM 对硅纳米线的形貌进行表征,并且通过 EDX 分析其化学成分。同时,在激发波长为 488 nm 激发下,对一维硅纳米线测量了 Raman 光谱。在高分辨透镜碳膜(或微栅)上滴加数滴溶液,烘干制备出透镜样品,通过 HRTEM 对其结构及组成进行表征和分析。

2 结果与讨论

当反应釜保温温度(即最高温度)不大于 430 $^{\circ}\text{C}$,压力小于 6 MPa 时,实验的产物就是这种粒径很小的纳米球,没有发现任何线状的生成物,且纳米球的粒径大小不等,小的可达 6 nm 左右,大的达到 35 nm 左右。生成物是纳米球,且小粒径的纳米球温度和压力对于超临界水热反应至关重要,它们主要是靠影响溶质在溶剂中的溶解度从而影响反应过程和生成物种类。溶质在超临界流体(SCF)中的溶解度随压力的升高而增大,尤其在临界点附近,溶解度随压力的升高增大较为迅速,但是当压力较高时,溶解度随压力的升高则变化缓慢。而温度对溶解度的影响较复杂,出现一个“交叉”压力,当压力低于“交叉”压力时,溶解度随温度的升高降低,当高于“交

又”压力时,溶解度随温度的升高而增大。周围的环境中吸收 Si 和 SiO₂,当反应釜的温度和压力达到一定值后,硅原子重结晶,并且氧原子向外扩散,形成外部包覆层,使硅纳米线沿一维方向生长。硅原子的重结晶需要吸收热量,所以在 310℃左右温度的升高速率再次变缓。由于超临界流体的高度可压缩性,导致 OH⁻ 和 H⁺ (水在超临界状态以 OH⁻ 和 H⁺ 形式存在)在溶质分子周围高度集聚,从而使氧原子不断向远处扩散,这也是二氧化硅包覆层的厚度很薄的原因。硅在硅纳米线内部不断重结晶,缺陷的存在促进了硅纳米线的快速生长。硅表面的表面能最低,对硅纳米线的生长起到了重要的作用。当晶粒尺寸降到纳米级时,表面能就更加重要,因此硅纳米线沿面生长,从而使系统能量最低。硅纳米线氧化物辅助生长的模型图,形象的呈现了硅纳米线生长的整个过程。因此,温度和压力的控制是水热法制备硅纳米线的核心部分。在收集实验样品时,发现高压反应釜的釜盖不易打开,打开釜盖后可以听见气流进入釜体内发出的声音,说明实验反应后釜内的气压小于外界环境大气压,我们猜想釜体内的空气中的氧气在反应过程中与硅或硅的氧化物发生了氧化反应,同时釜体底部生成的大量二氧化硅沉淀也可说明这点。

3 结论

采用水热法,以 SiO₂ 为原料,在未加入催化剂的情况下,于 450℃, 9.2 MPa 的条件下保温 6 h,成功合成了表面光滑、粒径均匀的实心硅纳米线,直径分布范围由 50 nm 到 100 多纳米不等。硅纳米线中只有硅和氧两种元素,没有催化剂颗粒,SiNWs 由两部分组成:芯部为晶体硅结构,外部为无定形的二氧化硅包覆层,包覆层的厚度小于 5 nm。硅纳米线的拉曼光谱在低端发生了不对称的宽化,并且主峰发生了蓝移,原因是由硅纳米线中存在的压应力和缺陷造成的。同时,水热条件下硅纳米线自组装生长的原理是氧化物辅助生长机制,并对硅纳米线的生长过程进行了详细的描述。

参考文献

- [1] 肖清华, 屠海令. Si/SiGe 异质结构的硅盖层中应变对 Raman 谱特征的影响 [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25 (5): 719.
- [2] 匡同春, 刘正义. 激光拉曼光谱在 CVD 金刚石薄膜质量表征中的应用 [J]. 理化检验—物理分册, 1997, 33 (7): 21.
- [3] 黄秋玉, 曾效舒, 曾刚, 等. 碳纳米管对镁锌合金组织及性能的影响 [J]. 稀有金属, 2012, 36 (5): 750.

Study on the Formation of Silicon Nanowires by Hydrothermal Method

Zhou Lina

College of Science, Northeastern University, Shenyang

Abstract: Intrinsic silicon nanowires were prepared using hydrothermal method, with high activity silicon oxide powder (SiO) as raw material and deionized water as reaction medium, made through recrystallization and nucleation growth of the silicon atom in high temperature and high pressure supercritical water thermal environment in high pressure reaction kettle. The best hydrothermal conditions to prepare silicon nanowires were explored. It showed that the best condition of hydrothermal preparation of silicon nanowires was temperature of more than 450 °C and pressure of 9 ~ 10 MPa by multiple experiments exploration. Through the scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), the morphology and structure of SiNWs were

observed and analyzed, and its components were analyzed. SEM showed that the surface of silicon nanowires was smooth, and its minimum diameter was 50 nm and its length was about 3 ~ 5 μm . It could be seen that SiNWs was made up of only silicon and oxygen elements, and silicon and oxygen atom number ratio was 3.5 : 1.0 by EDX image. Under the HRTEM, it showed that silicon nanowires was composed of crystalline silicon structure in the core and external amorphous silica cladding layer less than 5 nm. The Raman spectrum of intrinsic SiNWs showed that the Raman main peak occurred blue shift and asymmetric widening in low frequency due to the stress pressure and defect in SiNWs. The growth mechanism of preparation SiNWs by hydrothermal could be explained on the basis of experiment. SiO in water thermal environment reaction formed silicon and silicon dioxide by disproportionation, then Si and SiO₂ began to stack formation a large number of nano clusters SixO, and silicon atom recrystallized in a certain temperature, at the same time, the nanowires grew under the guidance of the SixO SiNWs along the one dimensional direction.

Key words: Silicon nanowires; Hydrothermal; Raman spectrum