文章编号： 1000-7032(2010)03-0390-05

新奇纳米结构 SiO_x 的自组织生长及其发光

王　莉[1,3]，张广斌[2]，秦晓英[2]，梁　齐[1]，于永强[1]，王俊明[3]

（1. 合肥工业大学 电物学院，安徽 合肥　230009；　2. 安徽建筑工业学院 电信学院，安徽 合肥　230601；
3. 中国科学院 固体物理研究所，安徽 合肥　230031）

摘要： 采用化学气相沉积法，以纳米 Mg_2Si 和 SiO_2 的混合粉体作为硅源，在较低温度自组织生长了大量绳状 SiO_x 新奇纳米结构。利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜等手段对纳米结构进行了系统表征，并在室温观测到了光致发光，其发光峰峰位在 560 nm 附近，在此基础上对该纳米结构的生长机理进行了深入的讨论。

关　键　词： 硅；氧化硅；纳米结构；自组织生长；发光

中图分类号： O482.31　　**PACS：** 78.55.Qr　　**PACC：** 7855H　　**文献标识码：** A

1　引　　言

纳米结构材料由于它独特的物理化学性能及其在光电子及纳米电子器件等领域的潜在应用，近年来已经成为各国科技工作者研究关注的焦点之一[1~3]。氧化硅纳米纤维具有很好的发光性能，所以非常有希望在近场光学显微镜和集成光学器件的连接方面被加以应用[4]。在这样应用前景的鼓舞下，人们不仅通过激光烧蚀法、高温热蒸发法制得非晶的氧化硅纳米线[4,5]，而且还合成了一些由氧化硅纳米线组成的新奇微米和纳米结构材料，比如氧化硅纳米花[6,7]、纳米刷[8,9]、纳米树、辐射状排列的氧化硅纳米线[10]和中国灯笼状氧化硅纳米结构[11]等等。这些纳米结构的生长机理大部分为气-液-固(VLS)机制，需要加入 Fe、Au、Ni、Ti、Co 等金属催化剂[5~11]；也有少数是氧化物辅助生长机制(OAG)，制备温度一般在 1 200 ~ 1 400 ℃左右[11]。金属硅化合物 Mg_2Si 由于具有 −4 价的 Si 原子，性质较 Si 活泼，可以作为提供 Si 元素的原料在实验中被使用[12,13]。而纳米粒子由于粒子尺寸小、有效表面积大，具有较高的活性。本文采用纳米 Mg_2Si 和纳米 SiO_2 粉体混合物作为硅源，于较低温度 980 ℃成功地在 Si 片上自组织生长了大量绳状 SiO_x 新奇纳米结构材料。在产物中除 Si、O 元素外未发现其他金属元素。

2　实　　验

合成新奇纳米结构 SiO_x 的反应是在水平管式高温加热炉中进行的。将物质的量的比为 1∶5 的纳米 Mg_2Si(99.9%)和纳米 SiO_2(99.9%)混合粉作为硅源放置在陶瓷舟(98% Al_2O_3)内，选用镀金 Si 片做衬底。将硅片放置在载气下方的一个条形氧化铝舟上(具体摆放位置见图 1)。实验过程中，向反应系统通入流动的高纯氩气(99.999%)3 h，以尽可能除去系统中的氧，然后将加热炉从室温升温至 980 ℃，这一过程大概需要 45 min。在升温过程中，系统中氩气流量保持为 100 sccm。温度升高到 980 ℃时，将气流量调整为 30 sccm，在此温度分别保温 1，2，3 h。当反应完成自然冷却到室温后，在衬底上沉积了大量白色絮状物。

采用日本 JEOL 公司的 JSM-6300 型场发射高分辨扫描电镜(SEM)和 JEM-200CX 型透射电镜(TEM)对沉积物的微结构进行了表征；利用 SEM 上配备的能谱仪(EDS)对样品进行成分分析；光致发光(PL)谱是室温下在日立荧光光谱仪 F-7000 上获得的，激发波长为 420 nm，测量范围为 450 ~ 800 nm。

3　结果与讨论

图 1 为在 980 ℃分别保温 1，2，3 h 得到产物

收稿日期： 2009-12-12；**修订日期：** 2010-01-18
基金项目： 国家自然科学基金(50371081)；中央高校基本科研业务费专项基金(2010HGXJ0221)资助项目
作者简介： 王莉(1977 −)，女，河北保定人，主要从事纳米材料的研究。
E-mail：wangli@issp.ac.cn

的 SEM 照片。其中图 1(a)为保温 1 h 后产物的 SEM 照片。硅基片上沉积了大量直径在 100 ~ 250 nm 范围内的球状颗粒，有些区域形成了达到微米量级的大颗粒。EDS 结果显示，这些沉积物含有 81% 的 Si 元素和 19% 的 O 元素。

延长保温时间到 2 h，基片上除了沉积的硅颗粒还出现了呈水母状的纳米结构(见图 1(b))。进一步放大可以清晰地看到，水母状的纳米结构是在直径 200 ~ 300 nm 的颗粒上生长出大量直径在 20 ~ 30 nm 的纳米线(图 1(c))。生长出的纳米线的长度大约 5 ~ 6 μm。EDS 结果显示纳米线的 Si 的原子数分数约为 68%，而生长纳米线的颗粒含有 Si 元素的原子数分数约为 71%。另外在图 1(c)中我们还发现了一些直径在 50 nm，长度达到 500 nm 的棒状纳米结构。

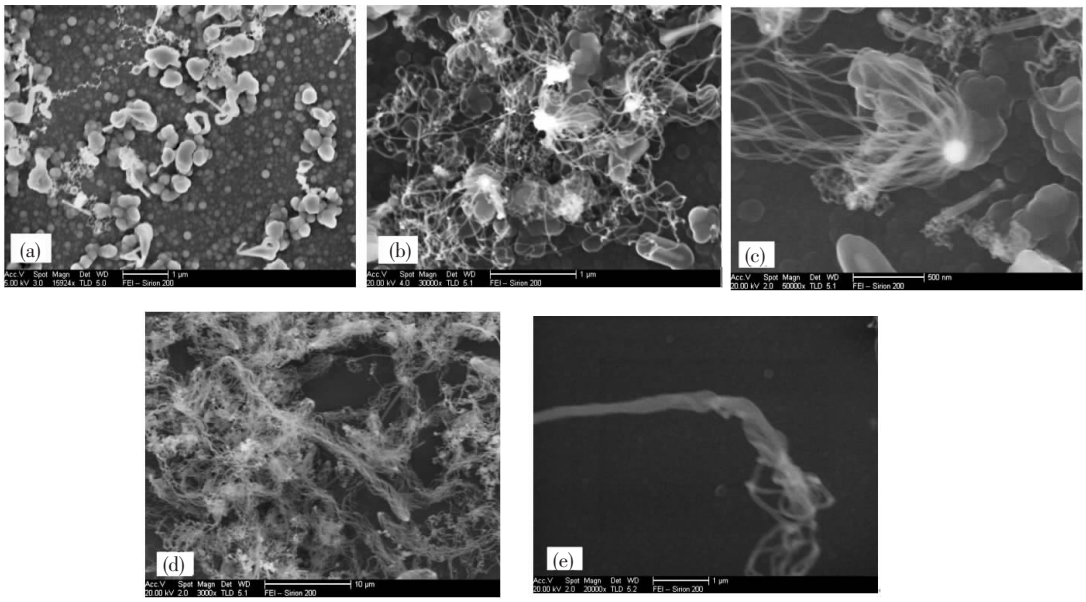

图 1　在 980 ℃保温不同时间得到的产物的扫描电镜照片，(a)保温 1 h 的产物；(b)保温 2 h 的产物；(c)保温 2 h 产物的进一步放大照片；(d) 保温 3 h 时的产物；(e)纳米线分叉照片。

Fig. 1　SEM images of the products annealed at 980 ℃, (a) a general view of the product annealed for 1 hour; (b) a general view of the product annealed for 2 hours; (c) a higher magnification image showing a fellyfish-like nanostructure; (d) a general view of the product annealed for 3 hours; (e) a general view of the bifurcate nanowire.

图 1(d)是保温 3 h 后产物的 SEM 照片。从图中可以看到硅基底上出现了大量绳状的新奇纳米结构。绳状纳米结构是从 100 nm 大小的小颗粒上生长出多根直径 30 nm 左右，长度可以达到 30 μm 的纳米线。EDS 表明纳米绳的绳头和纳米线中的成分接近，大约包含原子数分数约为 36% Si 以及 64% 的 O 元素。在保温 3 h 得到的样品中还观测到了有趣的纳米线的分叉生长现象，即一根纳米线分裂成两根和更多分支，新生成的分支又继续分裂。分支一般与主干具有相似的直径和生长方向(图 1(e))。相似的现象在以往的 SiO_2 纳米材料的研究工作中也曾经发现过[14,15]。这一现象的发现对我们了解纳米绳状结构的形成有所帮助。

图 2 为保温 2 h 和 3 h 产物的 TEM 照片。图 2(a)为棒状纳米结构的透射电镜照片。SAED 结果显示保温 2 h 产物中的棒状纳米结构是一根被 SiO_x 壁包裹着的硅棒，壁厚约为 20 ~ 30 nm，硅棒的下半部分出现了空管。图 2(b)中一根硅棒已经完全被氧化，内部空了出来，形成一个纳米管(箭头标出)。图 2(c)为保温 3 h 得到的绳状纳米结构的透射电镜照片。SAED 结果显示，绳状纳米结构整体为非晶。

在所有的产物中除了 Si 和 O 元素，未发现其他金属元素。我们认为新奇绳状 SiO_x 纳米结构的生长中氧化物辅助生长机制起着重要的作用。金属硅化合物 Mg_2Si 中 −4 价的 Si 原子，性质活泼，很容易和 SiO_2 反应生成 SiO 气体。通过载气的运输和其自身的扩散，SiO 气体来到基片附近，形成纳米团簇沉积下来，并开始核化。晶核中的 Si 进行重结晶并将 SiO_x 排出，形成无定形 SiO_x 氧

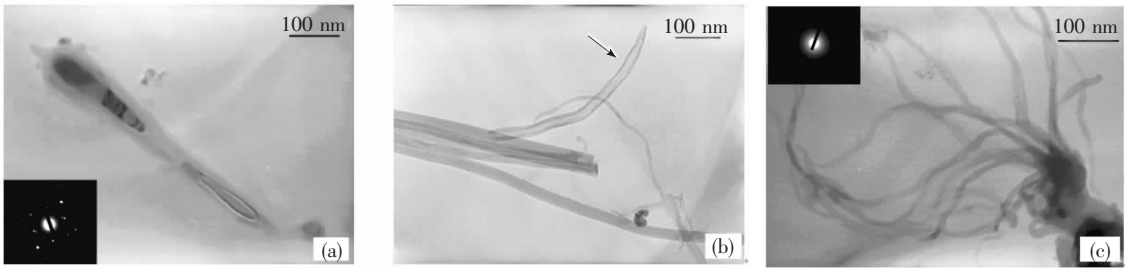

图2 980 ℃保温2,3 h产物的透射电镜照片,(a)保温2 h生长出的纳米棒状结构,插图为纳米棒芯的SAED照片;(b)保温2 h生长的纳米管;(c)保温3 h生长的绳状纳米结构,插图为其SAED照片。

Fig. 2 TEM images of (a) rod-like nanostructure in the sample after heating for 2 h. The inset is the SAED pattern of the core in rod-like nanostructure; (b) nanotube in the sample after heating for 2 h; (c) rope-like nanostructure in the sample after heating for 3 h. The inset is the SAED pattern.

化物层。在这个过程中,主要是以下两个反应进行。

Mg_2Si(固) + $2SiO_2$ ⟶ 2MgO + 2SiO(气)(原料区的反应)

2SiO(固)⟶Si(固) + SiO_2(固)(沉积区的反应)

扫描电镜结果显示保温1 h后基片上沉积了大量颗粒。颗粒的形貌与Wang等[16]通过在1 200 ℃加热Si/SiO_2混合物的早期产物非常接近。延长保温时间到2 h,原料中的Mg_2Si逐渐被消耗,反应系统中的氧含量增加。从EDS结果可以看到:Si元素的含量随着保温时间的增加逐渐减少,相应的O元素含量逐渐增加。先前沉积的被SiO_x包裹的Si颗粒开始被氧化。表面的SiO_x氧化物层较厚的Si颗粒,由外向内氧化,在颗粒表面自催化生长SiO_x纳米线,SiO_x纳米线不断分叉生长,形成了绳状的纳米结构。而一些沉积形成棒状的硅棒,表面的SiO_x氧化物层较薄,Si可以从SiO_x氧化层扩散出来被氧化,形成管状纳米结构。

图3为室温下观测到的保温不同时间样品的PL光谱。保温1 h和2 h的样品具有强度较弱的两个发光峰,一个位于700 nm(1.77 eV),另一个位于560 nm(2.2 eV)。随着保温时间的延长,峰位在700 nm发光峰的强度降低,560 nm发光峰的强度增强。保温3 h后PL谱上仅在560 nm存在一个强度较强的发光峰。EDS结果显示保温1,2,3 h后,产物中的Si和O的原子比分别约为4∶1,2∶1和1∶2。透射电镜结果说明保温2 h后的样品中存在Si晶体,保温3 h后样品完全转变为非晶态绳状SiO_x纳米结构材料。理论计算指出Si/SiO_x界面具有一个直接带隙1.7 eV[17,18]。一些关于Si/SiO_x薄膜、多晶硅和Si纳米线的研究结果也显示1.6~1.8 eV的发光峰来源于Si/SiO_x的界面区[18~20]。我们认为700 nm(1.77 eV)的发光峰是由于Si/SiO_x界面态引起的。随着产物中的Si逐渐被完全氧化,700 nm发光峰峰位逐渐降低,直至消失。560 nm发光峰峰强随O含量增加而变大,说明发光中心不是在Si/SiO_x界面,而是位于SiO_2体内。在对SiO_2纳米线以及SiO_x薄膜的光致发光的研究中,均曾经观测到波长在550 nm附近存在PL峰。它应该是来自于氧化硅中的氧空位缺陷态[21~26]。发光峰随保温时间的变化说明氧的含量对发光峰的峰位和强度影响很大。

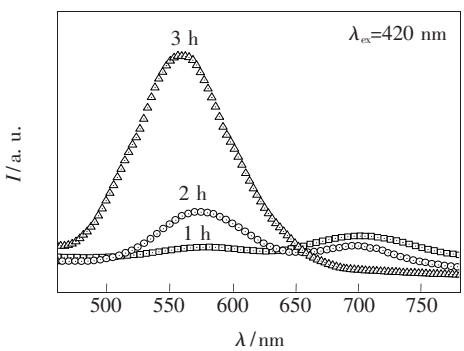

图3 不同保温时间获得样品的室温光致发光谱

Fig. 3 PL spectra of the samples after heating for different time (1, 2, and 3 h)

4 结 论

采用纳米Mg_2Si和SiO_2粉体混合物作为硅源,于较低温度980 ℃成功地在Si片上自组织生长了大量新奇纳米结构SiO_x。应用扫描电子显微

镜、透射电子显微镜、能量损失谱和选区电子衍射等方法对纳米结构的成分、形貌特征、显微结构等进行了分析和表征，并对纳米结构进行了光致发光测试，发现在波长 560 nm 位置处有一个较强的 PL 峰。在这些基础上对纳米结构的生长机理进行了较深入的讨论。

参 考 文 献：

[1] Han W Q, Fan S S, Li Q Q, *et al.* Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction [J]. *Science*, 1997, **277**(5341):1287-1289.

[2] Ruecks T, Kim K, Joselevich E, *et al.* Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing [J]. *Science*, 2000, **289**(5476):94-97.

[3] Ming Z, Cheng F C, Xia W C, *et al.* Preparation and growth mechanism of well-aligned ZnO nanonails synthesized by chemical vapor deposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(5):717-721 (in Chinese).

[4] Yu D P, Hang Q L, Ding Y, *et al.* Amorphous silica nanowires: Intensive blue light emitters [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(21):3076-3078.

[5] Wang Y W, Liang C H, Meng G W, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of amorphous SiO_x nanowires [J]. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**(3):651-653.

[6] Zhu Y Q, Hsu W K, Grobert N, *et al.* 3D silicon oxide nanostructures: from nanoflowers to radiolarian [J]. *J. Mater. Res.*, 1998, **8**(81):1859-1864.

[7] Zhu Y Q, Hu W B, Hsu W K, *et al.* A simple route to silicon-based nanostructures [J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11**(10): 844-847.

[8] Wang Z L, Gao R P, Gole J L, *et al.* Silica nanotubes and nanofiber arrays [J]. *Adv. Mater.*, 2000, **12**(24): 1938-1940.

[9] Chen Y J, Li J B, Han Y S, *et al.* Self-assembly of Si and SiO_x nanostructures [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, **21**(2): 175-177.

[10] Yu D P, Hang Q L, Ding Y, *et al.* Si and SiO_x nanostructures formed via thermal evaporation [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **344**(5-6):450-456.

[11] Zhong L, Wang Ruiping P, Gao James L, *et al.* Silica nanotubes and nanofiber arrays [J]. *Adv. Mater.*, 2000, **12**(24):1938-1940.

[12] Liu Q, Susan M, Kauzlarich. A new synthetic route for the synthesis of hydrogen terminated silicon nanoparticles [J]. *Materials Science and Engineering* B, 2002, **96**(1):72-75.

[13] Pettigrew Katherine A, Liu Qi, Power Philip P, *et al.* Solution synthesis of alkyl- and alkoxy-capped silicon nanoparticles via oxidation of Mg_2Si [J]. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(21):4005-4011.

[14] Sun S H, Meng G W, Zhang M G, *et al.* Preparation and characterization of oriented silica nanowires [J]. *Solid State Commun.*, 2003, **128**(8):287-290.

[15] Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, *et al.* Si nanowires grown from silicon oxide [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **299**(2): 237-242.

[16] 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]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(8):1817-1822.

[17] Kanemitsu Y, Ogawa T, Shiraishi K, *et al.* Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell [J]. *Phys. Rev.* B, 1993, **48**(7):4883-4886.

[18] Deak P, Rosenbauer M, Stuzmann M, *et al.* Siloxene: Chemical quantum confinement due to oxygen in a silicon matrix [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**(17):2531-2534.

[19] Torchynska T V, Cano A D, Rodriguez M M, *et al.* Hot carriers and excitation of Si/SiO_x interface defect photoluminescence in Si nanocrystallites [J]. *Phys.* B, 2003, **340-342**:1113-1118.

[20] Zhang Z Y, Wu X L, Shen J C, *et al.* Light emission from as-prepared and oxidized Si nanowires with diameters of 5 ~ 15 nm [J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **285**(4):620-626.

[21] Hu J Q, Jiang Y, Meng X M, *et al.* A simple large-scale synthesis of very long aligned silica nanowires [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **367**(3-4):339-342.

[22] Jambois O, Rinnert H, Devaux X, *et al.* Influence of the annealing treatment on the luminescence properties of SiO/SiO_2 multilayers [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(12):123504-1-3.

[23] Rinnert H, Adeola G W, Ardyanian M, *et al.* 1.54 μm luminescence of Er-doped SiO_x and GeO_x thin films; A comparative study [J]. *Mater. Sci. Eng.* B, 2008, **146**(1-3):146-150.

[24] Rinnert H, Vergnat M. Influence of the barrier thickness on the photoluminescence properties of amorphous Si/SiO multilayers [J]. *J. Lumin.*, 2005, **113**(1-2):64-68.

[25] Hu Feng, Yi Lixin, Wang Shenwei, *et al.* Influence of sputtering Ar/O proportion and annealing method on the preparation and photoluminescent properties of silicon nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(2):243-246 (in Chinese).

[26] Cao Xiaolong, Li Qingshan, Wang Qingtao, *et al.* Temperature properties of photoluminescence of nanocrystalline silicon film/porous alumina hybrid system [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(6):725-730 (in Chinese).

Self-assembly of SiO_x Novel Nanostructures and Their Optical Property

WANG Li[1,2], ZHANG Guang-bin[2], QIN Xiao-ying[2], LIANG Qi[1], YU Yong-qiang[1], WANG Jun-ming[3]

(1. *School of Electronic Science and Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei* 230009, *China*;
2. *School of Electronics and Information Engineering, Auhui University of Architecture, Hefei* 230601, *China*;
3. *Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei* 230031, *China*)

Abstract: Self-assembly of rod-like SiO_x ($x = 1 \sim 2$) nanostructures were formed via chemical vapor deposition method by heating the Mg_2Si and SiO_2 nanoparticles mixture at low temperature. The nanostructures were analyzed by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and low-energy electron diffraction methods. The photoluminescence (PL) characterization spectrum of the nanostructures showed a strong peak at 560 nm. Furthermore, the growth mechanism of the SiO_x nanostructures was discussed qualitatively.

Key words: Si; SiO_x; nanostructure; self-assembly; optical property

CLC number: O482.31 **PACS**: 78.55.Qr **PACC**: 7855H **Document code**: A

Received date: 2009-12-12