

## 摘要

准一维硅纳米材料——硅纳米线 (SiNWs)、硅纳米管 (SiNTs) 是一种新型半导体光电材料, 具有量子限制效应和小尺寸效应且能与目前的硅芯片技术相兼容, 有望在纳米器件中得到广泛地应用。

由于硅原子核外电子倾向于  $sp^3$  杂化, 因而硅原子成核时很难堆积成管状结构。尽管理论研究表明在适当的条件下, 硅原子可以发生  $sp^2$  杂化, 堆积成层, 且硅的层结构比碳的石墨层结构更易于弯曲成管, 但在目前的实验条件下要在实验室合成自组生长的硅纳米管仍然很困难, 因而从实验的角度来研究硅纳米管的自组生长是目前一维硅纳米材料研究领域的热点和难点。

本研究工作采用超临界水热法, 以  $SiO$ 、 $Si$ 、 $SiO_2$ 、 $SiC$  等粉末为硅源、去离子水为反应介质, 在高压反应釜内, 依靠水的自身膨胀模拟高温、高压反应条件, 通过控制反应釜内成核及生长条件, 研究了多种一维硅纳米材料自组生长的工艺条件, 研究表明: 以  $SiO$  为起始硅源、去离子水为反应介质, 成核温度、压强分别控制在  $250^\circ C$ 、 $4.0MPa$ , 生长温度和压强分别控制在  $470^\circ C$ 、 $6.8MPa$  的条件下制备的硅纳米管直径、管径相对较大的 (直径约  $15nm$ , 管径约  $4nm$ ), 而成核、生长的压强分别控制在  $4.5MPa$  和  $8.0MPa$  时制备的硅纳米管的直径、管径都相对较小 (直径约  $11nm$ , 管径约  $1nm$ ); 在硅纳米管制备工艺条件不变, 仅延长保温时间 ( $8h$ ) 时, 不能合成一维硅纳米材料; 成核温度、压强分别控制为  $280^\circ C$ 、 $6.0MPa$ , 生长温度、压强分别控制为  $470^\circ C$ 、 $11.9MPa$  时得到是实心的一维硅纳米线; 在升温过程中, 温度和压强分别为  $310^\circ C$ 、 $9.5MPa$  附近时调节加热功率, 使生长条件分别控制在  $470^\circ C$ 、 $19.0MPa$  条件下时, 没有一维硅纳米材料生成; 以  $SiC$  和  $SiO_2$  的混合粉末为起始原料时, 在类似于硅纳米管的生长条件下制备了  $SiC$  纳米管 (直径约  $13nm$ , 管径约  $1\sim 2nm$ ), 而仅以  $SiC$  为起始原料, 在类似的工艺条件下没有制备出硅的一维纳米材料; 以  $SiC$  和  $SiO$  的混合粉末为起始原料, 在类似于硅纳米管、硅纳米线的水热生长工艺条件下, 也没有一维的硅纳米材料生成; 以硅粉为硅源, 去离子水为反应介质, 温度和压强分别控制为  $400^\circ C$ 、 $8.1MPa$  的条件下时, 制备的物质类似于枝蔓晶, 但该物质结晶效果不好; 温度和压力分别控制为  $470^\circ C$ 、 $9.7MPa$  的生长条件下时制备的是硅的纳米粒子链状物, 该纳米粒子链具有较好的结晶效果。

采用透射电镜 (TEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM)、能量色散谱仪 (EDS)、选区电子衍射 (SAED)、X 射线衍射仪 (XRD) 等检测手段研究了所制备的一维纳米材料的结构及其化学组成。实验所制备的一维硅纳米材料既不同于在模板法中依靠

硅原子的杂乱堆积得到的硅纳米管，也不同于激光烧蚀、气相沉积等方法制备硅纳米线。主要区别在于：在本实验过程中没有引入催化剂，水热法制备的硅纳米线、硅纳米管的生长过程完全是一个硅原子的自组装配过程，得到的硅纳米管、硅纳米线具有很好的晶体结构，其生长机理不同于传统的 VLS 生长机制。

结合水热结晶热力学的相关知识和实验结果，我们提出了超临界水热条件下制备硅纳米线、硅纳米管、碳化硅纳米管等一维硅纳米材料可能的自组生长机理，即依靠硅原子的自组堆积，在某一特定温度、压强条件下硅原子堆积成层结构，硅的层结构很容易弯曲，弯曲后的初始晶核接受了硅原子后，长大成管；随着压力的增大，弯曲半径减小，当压力达到临界值时弯曲的层结构开始崩塌，崩塌后的初始晶核吸收硅原子后沿一维方向生长成实心的硅纳米线，碳化硅纳米管的生长机理与硅纳米管的生长机理是相类似的。

**关键词：**硅纳米线；硅纳米管；生长机理；水热法；自组装

## Abstract

Quasi one-dimension silicon nanomaterials such as silicon nanowires (SiNWs) and silicon nanotubes (SiNTs) with quantum confinement effects and small size effects are new kinds of optoelectronic materials. Since silicon nanomaterials are compatible with modern silicon technology, they are promising in nanodevices and will dominate in semiconductor industry.

Although the valence electrons of silicon atoms are apt to  $sp^3$  hybridization which promote the formation of SiNWs rather than the tubular one, theoretical calculation suggests that silicon atoms may be  $sp^2$  hybridization under appropriate conditions and accumulate as graphite-like sheets. Once the silicon sheet is formed, it is easier to bend as tubular structure than carbon. Though self-assembled SiNT was still challenging, under appropriate conditions it can also exist. In this paper we will discuss the preparation of SiNTs and SiNWs by hydrothermal method. In our experiment SiNWs were prepared using SiO as the start material and de-ionized water as reaction medium under  $470^\circ\text{C}$  with the pressure near 11.9 MPa in a sealed reaction kettle. Using the same start silicon source, SiNTs were also prepared with the pressure controlled from 6.8 MPa to 8.0 MPa. The diameter of SiNTs and its hollow structure were decrease with the increase of pressure in the reaction kettle. Using SiC and  $\text{SiO}_2$  powder as the start material and de-ionized water as reaction medium, with the similar growth condition of SiNTs, we succeeded in preparing SiC nanotubes (SiCNTs). Silicon nanochains were found in the production with Si powders as start materials and de-ionized as reaction mediums under  $470^\circ\text{C}$  with the pressure near 9.7 MPa in reaction kettle, the crystal structure of silicon nanochains was orderliness. None of SiNWs, SiNTs or SiCNTs was prepared only using  $\text{SiO}_2$  or SiC powder as start material under the similar condition of SiNTs and SiNWs growth.

The structure and composition of the production were characterized by transmission electro microscopy (TEM), high-resolution transmission electro microscopy (HRTEM), selected area electron diffraction (SAED), energy dispersive X-ray spectrum (EDS). No metallic catalysts were added, so the obtained SiNTs, SiNWs, SiCNTs had no metal contaminations. The growth process of silicon nanomaterials is the atomic self-assemble course and the productions have good crystal structure. The growth mechanism of SiNWs and SiNTs by this method is not like the

traditional VLS mode. In the last part of the paper we will discuss the self-assemble growth mechanism of silicon nanomaterials by hydrothermal method.

**Keywords: Silicon nanowires; Silicon nanotubes; Growth mechanism; Hydrothermal method; Self-assemble**

# 湖南大学

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：陈扬文

日期：2005年10月26日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1、保密□，在\_\_\_\_\_年解密后适用本授权书。

2、不保密☑。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：陈扬文 日期：2005年10月26日

导师签名：张以才 日期：2005年10月27日

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 硅纳米线概述

在未来几十年内由于传统的“由上到下”微电子工艺受经典物理学理论的限制,依靠这一工艺来减小电子器件尺寸将变得越来越困难,但摩尔定律指出在微处理器上晶体管的数量在 18 个月内就要翻一番,将越来越多的单元电路集成在一个芯片上,带来的结果是半导体器件尺寸的持续缩小。随着器件尺寸进入 100 纳米乃至 50 纳米以下,对器件的研究就进入了纳米尺度,器件要向纳米领域发展必须依赖于对新型的半导体材料的研究。碳纳米管<sup>[1]</sup>、硅纳米线<sup>[2-4]</sup>是最近科技界研究的两个热点。由于碳纳米管是具有半导体属性还是金属属性是由其卷曲方向决定的,而制备碳纳米管时其卷曲方向很难得到有效控制,因而很难制备出完全意义上的半导体性或金属性碳纳米管,从此限制了碳纳米管在电子器件中的应用;一维纳米硅材料具有稳定的半导体性质并且能与现代半导体技术相兼容,这就决定了硅纳米材料在微电子领域更具有实用价值。最初采用光刻技术以及扫描隧道显微方法制得了硅纳米线<sup>[5-7]</sup>,但产量很小,制约了实际应用,直到 1998 年采用激光烧蚀法<sup>[2-4]</sup>成功大量制得硅纳米线后,硅纳米线的研究才取得了较大进展;此后,研究者分别采用化学气相沉积(CVD)、热气相沉积和有机溶剂生长<sup>[8-10]</sup>等方法,成功制备出了硅纳米线。同时研究人员还对硅纳米线的生长机理进行了研究,根据起始原料以及是否需要加入金属催化剂提出了相应的硅纳米线生长机理<sup>[12,13]</sup>,从而完成了硅纳米线从理论计算到实验证实再回归其理论解释,使人们对硅纳米线有了本质的认识。

## 1.2 硅纳米线的制备

自从 1998 年硅纳米线制备技术取得突破后,科学家们结合其它制备一维纳米材料工艺手段成功地大量制备了硅纳米线,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<sup>[14-21]</sup>,在此对上述方法的硅纳米线典型实验过程做一简要的概述。

### 1.2.1 激光烧蚀法制备硅纳米线

激光烧蚀法制备硅纳米线选择靶材时可以有两种可行的方案,一是以少量的 Fe、Au、Ni 等纳米金属元素掺入硅靶中<sup>[2,14-16]</sup>,液态金属催化剂纳米颗粒限制了纳米线的直径,并通过不断吸附反应物使之在催化剂-纳米线界面上过饱和溢出,

使得纳米线沿一维方向生长。这种方案的一个重要之处在于它蕴含了一种具有预见性的选择催化剂和制备条件的手段：可以根据相图选择一种能与纳米线材料形成液态合金的金属催化剂，再根据相图选定液态合金和固态纳米线材料共存区及制备温度<sup>[17]</sup>，另外还可以以 SiO 或硅与二氧化硅混合为靶材<sup>[3,4]</sup>，以 Ar 或 N<sub>2</sub> 等作保护气体，在一定温度条件下依靠硅原子的堆积到饱和状态，开始沿某一特定生长方向析出硅原子，形成一维实心的硅纳米线。

### 1.2.2 化学气相沉积(CVD)法

CVD 技术制备纳米材料主要是利用含有所需制备元素的一种或几种气相化合物或单质在衬底表面上进行化学反应生成纳米材料。其材料形成的基本过程包括气体扩散、反应气体在衬底表面的吸附、表面反应、成核和生长以及气体解吸、扩散挥发等步骤。

Zeng 等人<sup>[18]</sup>以单晶硅为衬底，在真空度为  $1 \times 10^{-5}$  Torr 时将 Au 蒸发到 Si 片表面上，形成厚度大约为 0.5nm 的 Au 膜，然后将样品移至石英管中在 1100℃、氩气氛下退火 1h，再将此衬底放入 PECVD 室中，室内真空度  $1 \times 10^{-5}$  Torr，RF(射频)功率密度  $0.12 \text{ W/cm}^2$  (30Hz)，硅烷流率 4sccm，气体压力 0.5Torr，440℃时保温数十分钟，成功制备了多晶硅纳米线，直径为 15~100nm。研究人员根据 Au-Si 相图指出：在 363℃、溶解于 Au 中的 Si 大于 18.6%时<sup>[18]</sup>，Si、Au 即可形成 Au-Si 合金，440℃时 Au-Si 合金完全熔化并保持为液态，因此 Au-Si 液滴可以吸收硅原子直至饱和，达到饱和状态后硅开始从合金液滴中析出并不断长大而形成了硅纳米线，而在未退火的衬底上不会出现液态物质是因为在 440℃时 Si 和 Au 都没有熔化，因此 Au 不能吸收硅烷中的 Si 原子。

### 1.2.3 热气相沉积法

热气相沉积法是以一氧化硅、二氧化硅或者硅与二氧化硅的混合粉末为硅源，Ar 气等惰性气体为保护气体，将硅源放入高温管式炉中加热至 1200℃，并在 920~950℃处沉积硅纳米线。实验中 Si 与 SiO<sub>2</sub> 反应生成 SiO，SiO 升华后，为了减少自由能 SiO 分子结合形成了纳米团簇，随后纳米团簇气体在低于 950℃的管内壁沉积下来，由于 SiO 颗粒为纳米级，所以 SiO 团簇的熔化温度有所降低，纳米团簇为液相，在 Si 纳米线的生长端结合形成了粘性 SiO<sub>x</sub> 基体，不均匀化学反应引起了硅沉积，并且形成了由单晶硅核和氧化物外鞘所构成的硅纳米线<sup>[19]</sup>。硅纳米线的生长过程如下：(1)热升华：SiO 粉末→SiO 气体；(2)沉积：SiO 气体→SiO 粘性沉积物；(3)相分离：SiO 粘性沉积物→Si+SiO<sub>2</sub> 混合物；(4)再结晶(Si 原子结合到晶格内)：Si+SiO<sub>2</sub> 混合物→Si 晶核+SiO<sub>2</sub> 无定型外鞘。在硅纳米线的生长过程中，纳米线尖端半融化状 SiO<sub>x</sub> 可以作为一种催化剂，稳定的 SiO<sub>2</sub> 鞘层的存在

阻止了硅纳米线的横向生长,同时晶核顶部的堆积缺陷促使硅纳米线沿一维方向生长。

#### 1.2.4 溶液法

溶液合成法具有很好的化学选择性及可调控性,这已在量子点的制备中得到了证明,因此可控的溶液自组装制备法极有希望成功地制备高质量的半导体纳米线。

采用溶剂分散、尺寸单分散、烷烃硫醇包覆的金纳米晶可催化制备硅纳米线<sup>[10]</sup>,其直径分布范围窄。例如将 Au:Si 摩尔比为 0.1%的纳米晶分散于二苯基硅烷中,然后放入高压容器(0.2ml)中并密封于氮气气氛中。采用高压液相色谱泵(LDC 分析)将去离子水抽至活塞的后面,通过加热转换器转移无氧无水的正己烷至 200bar 或 270bar 压力的反应室中,并将其加热至 500℃,反应时间为 1h。烷烃硫醇包覆的金纳米晶(直径 2.5nm)作为催化剂催化了一维纳米硅晶的生长,通过调整反应压力可以控制硅纳米线的生长方向,观察到了材料的可见光发光现象(量子限制效应)。

#### 1.2.5 模板法制备硅纳米线

以纳米多孔氧化铝膜作为模板,氧化铝膜的孔径为 4~200nm, SiH<sub>4</sub> 作为硅源, Au、Ag 作为催化剂,于 400~600℃、硅烷压力 0.13~0.65Torr 时合成硅纳米线<sup>[20]</sup>。SiH<sub>4</sub> 压力为 0.65Torr 时硅纳米线的生长速率从 400℃时的 0.068μm/min 增长到了 500℃时的 0.52μm/min,当温度高于 500℃时 Si 沉积在了顶部表面及膜的孔壁上,因此生长速率有所降低。在传统 VLS 生长机理中,金属催化剂不仅在物质表面而且在气相中都会起作用,而在模板 VLS 生长机制中金属催化剂粒子位于模板的孔中,因此要选择合适的反应参数保证气相扩散到孔中并与催化剂优先发生反应,而不是在孔的内部沉积下来。VLS 生长过程主要包括四步:(1)大量的 SiH<sub>4</sub> 气体移至 Au 表面;(2)SiH<sub>4</sub> 在 Au 表面的反应;(3)Si 通过 Au-Si 共熔液相的扩散;(4)从过饱和 Au-Si 共熔液相中 Si 的溢出并且结晶。研究人员选择了低温、低压的实验条件以保证大量的 SiH<sub>4</sub> 气体通过模板孔移至 Au 表面时不会受到限制。

#### 1.2.6 硅衬底直接生长法

以重掺杂的 n 型 Si(111)晶片作生长衬底,在它上面热沉积 40nm 的 Ni 薄层,将沉积有 Ni 薄层的硅片放入石英管中,并分别通入流量为 36sccm 的 Ar 和 4sccm 的 H<sub>2</sub>,在管内压强保持在 200Torr 的条件下加热至 950℃,保温一定时间后冷却至室温时可以制得高定向的无定型硅纳米线( $\alpha$ -SiNWs)<sup>[21]</sup>。在硅纳米线的生长过程中,硅与镍首先在 930℃下生成 Si-Ni 共融合金(Si<sub>2</sub>Ni),由于 Si 原子在 Si<sub>2</sub>Ni 合金中有相对较高的溶解度, Si 衬底中的硅原子通过固-液面不断溶解在 Si<sub>2</sub>Ni 合金中,当达到过饱和状态时合金开始沿一特性的方向析出并开始生长,最后形成长度约



为几十微米的硅纳米线。

### 1.2.7 水热法制备硅纳米线

虽然激光烧蚀法制备的硅纳米线具有产量比较大、纯度高等优点，但设备昂贵、产品成本高，限制了其在工业领域的应用；化学气相沉积法和热气相沉积法的生产成本相对较低，但制得的硅纳米线直径分布范围较大且在纳米线中含有大量的纳米粒子链；而有机溶液生长法虽然能制备出高长径比的硅纳米线但需贵金属作催化剂，同时溶剂为有机物且有毒，对环境的污染很大，不符合环保要求的现代工业的发展方向。这些方法大都需要金属催化剂的催化作用，硅纳米线的直径主要由引入的金属催化剂纳米粒径所决定，同时由于金属催化剂的引入，影响了硅纳米线的固有结构和产品的纯度，并且硅纳米线本身所具有的物理、光电等性质受金属催化剂的影响很大。水热法在制备纳米粉体材料的工艺已趋于成熟<sup>[22,23]</sup>并且成功应用于制备一维纳米材料如碳纳米管<sup>[24,25]</sup>，表明水热法在制备一维纳米材料方面具有一定的应用潜力。本实验小组采用水热法在高压反应釜内在高温、高压环境下，以去离子水为反应介质，使难溶的 SiO<sub>2</sub> 通过硅原子的重结晶并生长出直径约 15nm 的硅纳米线，很好的解决了以前方法的不足，具有成本低、实验过程简单、对晶体结晶过程容易控制、反应物无毒无污染、生成物纯度高、硅纳米线直径分布范围小等优点。在硅纳米线生长过程中没有加入金属催化剂，而且硅纳米线的结晶过程是在相对较低的热应力条件下进行，因此其位错密度远低于高温熔融条件(1000℃左右)下生长的晶体，保持了很好的晶体结构。

## 1.3 硅纳米线物理特性

实验室制得的硅纳米线直径分布一般在 20nm 左右，受纳米尺度效应的影响硅纳米线表现出纳米材料所共有的表面效应、小体积效应以及量子尺寸效应等共性；此外，由于硅在半导体技术中的特殊位置，硅纳米线还具有其他纳米材料所没有特殊性质，例如：掺杂硅纳米线有比碳纳米管等纳米材料更好场发射性能，在平板显示技术中有比碳纳米管更好的应用价值，具有优良的电子传输性能及稳定的半导体属性等<sup>[26]</sup>。

### 1.3.1 掺杂硅纳米线场发射特性

根据 Fowler-Nordheim(FN)理论<sup>[27,28]</sup>所测试材料的场发射电流  $I$  可以看成发射区面积  $A$ 、外加电场  $E$ 、发射阴极的局部几何因子的函数，即：

$$I \propto A(\beta^2/\Phi)E^2 \exp(-7 \times 10^7 \Phi^{3/2} \beta E)$$

对硼掺杂硅纳米线(B-SiNWs)的场发射测量<sup>[43]</sup>表明，当样品与阳极的距离变化范围在 120~220 $\mu$ m 时其阈值电场(发射电流密度达到 0.01mA/cm<sup>2</sup> 时的开启电场

强度)为  $6\text{V}/\mu\text{m}$ ，这要低于本征硅纳米线  $9\text{V}/\mu\text{m}$  的阈值电场，而且要远低于同等定义条件下的碳纳米线阈值电场；对样品的场发射稳定性测试表明初始电流强度为  $110\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，三小时内场发射电流密度变化表明其波动幅度在 15% 以内，这些说明硼掺杂硅纳米线比碳纳米管等纳米材料具有更好的场发射性能，在平板技术中有更好的应用前景。

### 1.3.2 掺杂硅纳米线电子传输特性

半导体的电子传输特性是其在电子器件中应用的一个尤为重要的参数。哈佛大学的 Lieber 小组分别对以硼、磷为掺杂源的硅纳米线的电子传输特性进行了测量<sup>[29]</sup>。研究表明掺杂硅纳米线样品分别按  $\text{SiH}_4:\text{B}_2\text{H}_6$  为 1000:1 和 2:1 采用 CVD 技术合成时，通过对零栅极电压 ( $V_g=0$ ) I-V 曲线分析可知硅纳米线的电子传输率随负值  $V_g$  增加，正值  $V_g$  减小。少量硼掺杂的硅纳米线  $V_g=0$  时电阻系数为  $1.0\ \Omega\cdot\text{cm}$ ，比本征值低两个数量级；对重掺杂硅纳米线测量发现其电阻率很低仅为  $6.9\times 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。少量磷掺杂的硅纳米线 I-V 曲线呈非线性，说明电极与硅纳米线是非理想欧姆接触， $V_g=0$  时电阻率为  $2.6\times 10^2\ \Omega\cdot\text{cm}$ ，磷重掺杂的硅纳米线 I-V 曲线也呈非线性且电阻率为  $2.3\times 10^2\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。可见硼和磷掺杂的硅纳米线可以大幅提高其电子传输率，此外，研究还发现温度降低时掺杂硅纳米线电导率减小，重掺杂的硅纳米线在温度低于 4.2K 时库仑阻塞效应将消失。

### 1.3.3 硅纳米线光学性能

由于量子限制效应的影响，通过调控硅纳米线晶格位置可以控制其光学性能<sup>[10]</sup>， $\langle 100 \rangle$  方向生长的硅纳米线在 3.75eV 时具有强烈的光致发光特性，受表面氧化物的影响在 1.9eV 时波峰发生了向能量较小的方向偏移； $\langle 110 \rangle$  方向生长的硅纳米线分别在 3.35eV、2.9 eV、2.55eV 处存在三个本征光致发光峰。如果将硅纳米线在空气中放置一段长时间后，硅纳米线的光致发光现象将完全消失。

### 1.3.4 硅纳米线磁学性能

研究表明硅纳米线内部缺陷对硅纳米线的磁学特性有明显的影响<sup>[30]</sup>。利用电子自旋共振 (ESR) 分析可知受三种不同缺陷的影响，未经 HF 处理的硅纳米线表现出复杂的电子自旋共振波谱特性：受未饱和键影响有一个线宽为  $\Delta B_{pp}\approx 9\text{G}$  的 ESR 峰值为  $g\approx 2.0065$ ；受 O 空位的影响在  $g=2.0005$  处有一个微弱的共振中心  $\Delta B_{pp}\approx 0.8\text{G}$ ；最显著的一个特性是在  $g=2.00252\pm 0.00010$  处有一个线宽为  $\Delta B_{pp}\approx 0.54\pm 0.05\text{G}$  的 EX 中心(在一个 Si 空位处，由 3 个或 4 个氧的未饱和键移位空穴就构成 EX 中心)。

### 1.3.5 硅纳米线热传导性能

对直径分别为 22、37、56、115nm 的本征硅纳米线进行热传导性能测试<sup>[31]</sup>

表明：硅纳米线的热传导率比块状硅的传导率低两个数量级，同时与硅纳米线的直径也有密切的关系，随着直径的减少而热传导性能降低，这是由于硅纳米线的边界散射增强了其声子的输运性能，直径为 37、56、115nm 的硅纳米线热传导率波峰出现在 210、160、130K，而块状硅的波峰在 25K 处，说明随着硅纳米线直径的减少，声子散射居主导地位。对重掺杂硅纳米线的相关温度测量初步研究表明随着温度的降低其电导率将减少。

## 1.4 硅纳米材料应用的前期处理

无论是借助金属催化剂的 VLS 生长机制<sup>[2,11,32]</sup>还是氧化物辅助生长机制<sup>[12,13]</sup>得到的硅纳米线在硅纳米线生长初期都有大量晶体缺陷形成，以便加快其生长速度，这些缺陷处的电子会破坏硅纳米线在纳米器件中的应用；并且上述两种机制得到的硅纳米线表面都存在限制硅纳米线横向生长的无定型硅氧化物鞘层，而有氧化物鞘层的硅纳米线在纳米器件中将使纳米线处于绝缘状态，限制了电子的传输并且不能保证硅纳米线有效的欧姆接触。这就要求硅纳米线在应用前期必须经过减少缺陷、分散以及表面氧化层及金属离子处理，才能保证其使用效果。

### 1.4.1 减少晶体缺陷处理

硅纳米线生长过程都包括两个阶段，一个是晶体的成核阶段，另一个是成核后的长大阶段。在成核初期，大量硅原子在催化剂(或硅氧化物  $\text{Si}_x\text{O}$  基团)表面堆积，直到硅原子达到饱和状态从晶核中析出开始长大，在此过程中，将有大量晶体缺陷形成，如层错、位错、微孪晶等等。这些缺陷不仅影响了晶体完整性而且由于纳米尺度表现出的库仑阻塞效应，硅纳米线应用于纳米器件中将严重影响器件的稳定性。

在一定温度下退火是一种消除缺陷的有效方法<sup>[33]</sup>。硅纳米线缺陷处理时发现，将激光烧蚀硅靶以氧化物辅助生长机理制得的硅纳米线在以氩气为保护气体的环境中，温度为 1100°C 条件下(温度高于 1100°C 时硅纳米线会发生分解)退火 6 小时，通过透射电镜(TEM)观测硅纳米线的显微结构表明退火后的硅纳米线有更好的晶体结构，原来硅纳米线中的缺陷基本消失。退火前，沿 [112] 生长方向的(111)平面的堆垛缺陷以很窄的带状形式存在，而退火后晶体缺陷明显降低。硅纳米线的端部存在大量的缺陷，这些缺陷对硅纳米线的生长有十分重要的作用，因为缺陷的出现加速了晶体的生长<sup>[33]</sup>。通过对退火前后硅纳米线 Raman 光谱对称性变化的对比研究进一步证明：经退火后的硅纳米线晶体缺陷有了明显的减少。导致 Raman 光谱的不对称是因为两个方面因素所引起的，一个是材料的纳米尺寸，另一个是晶体的缺陷，从 Raman 谱中可以看到在硅纳米线直径不变的条件下，退火后的硅纳

米线比未退火的硅纳米线谱图的对称性更好，表明硅纳米线的晶化程度更高。

### 1.4.2 分散以及除去表面氧化层处理

现阶段大量制备的硅纳米线是呈淡黄色海绵状的团聚物，硅纳米线的长度可达到几个微米，而且在硅纳米线生长过程中，表面有一氧化物保护层，保证硅纳米线的一维方向生长。由于氧化物的作用硅纳米线不能实现有效的欧姆接触，这样的硅纳米线即使是经过缺陷处理后仍不能应用于纳米器件中，必须将其经分散处理<sup>[34-36]</sup>并除去表面的硅氧化物。

这一过程中常用的方法是将缺陷处理后的硅纳米线置于稀释的氢氟酸溶液中，氢氟酸可以氧化硅纳米线表面的硅氧化物。硅纳米线的弯曲处存在大量缺陷<sup>[37]</sup>，退火处理时，在硅纳米线的弯曲处硅核中，很窄的带状缺陷崩塌并入同一平面内，硅纳米线表面形成无定型层<sup>[33]</sup>，氢氟酸处理时，氧化物被除去，并使硅纳米线在此处断裂，这样硅纳米线缩短成多根并分散于氢氟酸溶液中<sup>[38]</sup>。因此，团聚的硅纳米线得到分散并且绝缘的氧化层被除去。被除去表面氧化层的硅纳米线由于范德瓦尔斯力的作用，应用于电子器件中时很容易牢固地吸附在衬底上。

氢氟酸分散处理硅纳米线还有一个有利因素就是在处理过程中硅原子和氢原子在硅纳米线外表面成键，氢对于纳米硅线表面可发挥清洁和稳定的作用，其稳定性大大超出常规硅片，并且硅氢键在含有金属离子溶液中很容易被贵金属离子氧化，这样硅纳米线在纳米电子器件中应用成为可能。

此外，还有一种有效的分散方法<sup>[38,39]</sup>就是将硅纳米线置于水溶液中，将水加热至沸腾，在沸水中硅纳米线很快地分散开并悬浮于水中，悬浮液通过离心装置处理，微米粒子可以被离心装置过滤除去，研究还发现在此过程中发生了择优蚀刻过程，蚀刻发生在缺陷位置并减少了样品的缺陷<sup>[38]</sup>。但这种方法只能对硅纳米线进行有效的分散而不能完全除去硅纳米线表面的氧化层，如果要除去硅纳米线氧化层还必须对硅纳米线进行氢氟酸处理。

### 1.4.3 表面金属离子处理

硅纳米线在电子及光电器件中应用时要求具有很高的电子传输率，并且电路布线时能够很好地实现欧姆接触，这就要求必须在合成硅纳米线时引入其它能够改变硅纳米线物理特性的元素来实现电子传输率的提高。鉴于金属良好的电子传输特性以及抗氧化性，金属在材料的表面改性中得到了广泛应用<sup>[40,41]</sup>，国际上很多科学家开始采用在硅纳米线表面通过化学方法沉积纳米金属，由于金属的引入，硅纳米线的电子传输特性有了很大的提高，在电路布线时金属改性的硅纳米线具有很好的欧姆接触。氢氟酸处理后的硅纳米线表面硅氢键很容易被金属离子氧化，金属离子得到电子后成为金属单质沉积在硅纳米线的表面，或者形成稳定的硅化

物<sup>[42-43]</sup>。

由于铜的电阻率较金属铝要低很多，相比于贵金属金、银，表面镀铜的硅纳米线在半导体纳米器件集成电路中具有更广阔的应用前景。如果将硅纳米线经氢氟酸除去表面硅氧层后，浸润于硫酸铜溶液中，硅纳米线表面 Si-H 键在硫酸铜溶液中被  $\text{Cu}^{2+}$  氧化，并且硫酸铜溶液浓度越高氧化反应越剧烈， $\text{Cu}^{2+}$  从表面 Si 原子中接收电子发生还原反应生成了成单质铜并吸附在硅纳米线表面<sup>[44]</sup>，同时表面的 Si-H 键断裂并产生氢气。

## 1.5 硅纳米线纳米电子器件中的应用

英特尔方面认为块体硅(bulk silicon)技术在发展到 22 纳米时将会达到上限，2013 年后，目前广泛应用的块硅将会过时，不能满足未来芯片生产的需求。英特尔技术与生产部门研发主管金-大卫(Ken David)表示：“未来所有的一切都将围绕这提升晶体管的电子迁移率展开。”

硅纳米线由于具有比碳纳米管等纳米材料更好的半导体稳定性、电子传输特性以及更低的场发射开启电压，因此经过适当的前期处理过程后，掺入半导体杂质原子，硅纳米线的电学性能更优越。现阶段已经在逻辑门和计数器<sup>[45]</sup>、纳米传感器<sup>[46,47]</sup>、场发射器件<sup>[48]</sup>等领域取得了一定的应用。有理由相信随着硅纳米线合成、组装、测量技术的不断成熟，硅纳米线极有可能实现其在纳米器件中的集成、乃至制备真正的微纳电子计算机。

但同时应该看到，硅纳米线从宏量制备、电学性能稳定性、组装、性能的测试、器件的制备还存在许多尚未解决的问题，从理论上讲，选用直径 5nm 的纳米线作为构筑单元，集成密度可以达到  $10^{12}\text{cm}^{-2}$ ，但要真正实现这个目标从硅纳米线的制备及其前期处理工作到芯片组装技术还有很长的路要走。

目前硅纳米线纳米电子器件还停留在实验室研究阶段，尚未达到工业应用的要求，一般来讲需要综合运用数种不同的制备技术才能完成纳米器件的制备。下面就介绍几种主要硅纳米线纳米电子器件的制备过程及其性能研究进展情况。

### 1.5.1 场效应晶体管(FET)

晶体管是制备纳米电子器件的基础元件，晶体的性能、尺度、稳定性都将影响电子器件的应用，电子器件向细微化发展决定了组成其核心部件的晶体管也将向微型化发展。研制纳米晶体管，最有效的途径是在原有硅微米 CMOS 晶体管基础上，采用新技术和新材料进行革新，而利用掺杂硅纳米线可以制备性能优良 FET。Cui 等<sup>[49]</sup>研究了由直径为 10~20nm 的硅纳米线制成的 FET。通过源-漏接触、热退火和表面钝化工艺等对 FET 的导电性能进行了研究，研究结果表明其导电性能比目前块状硅 FET 的要好得多。载流子迁移率是电子穿越材料容易程度的

量度标准,增大载流子的迁移率会提高晶体管的工作频率,因此,硅纳米线 FET 可以作为构造单元应用于纳米电子器件中。

### 1.5.2 单电子探测器

单电子探测器的电路中包含多重隧道结(MTJ),MTJ 将电子转移到或离开存储节点,用相连的单电子隧道晶体管(SETTs)可以同时精确地计算移动到或离开存储节点的电子。

采用磷掺杂硅纳米线对单电子探测器进行研究<sup>[50]</sup>,其具体制备过程为:首先用磷掺杂硅纳米线制得了两个单电子晶体管,其中纳米线中的掺杂元素磷形成了导电岛和 MTJ,然后采用光刻与 EB 技术将包含相互连接及成键区域的电路集中在 SOI 晶片上,晶片包含三部分:中部为磷掺杂浓度为  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、厚度为 40nm 的硅纳米线层,底部为硅衬底,以 350nm 厚的氧化层隔开,顶部为  $\text{SiO}_2$  保护层。将金属气化并喷溅成膜后,采用 RIE 技术将 SOI 晶片移至硅衬底,为了减少纳米线的交叉结,再用氧化物钝化此器件。电子特性研究表明他们正好包含具有两个 MTJ 的导电岛,而不像纳米长线材料中有大量的隧道交叉点。

### 1.5.3 单电子存储元件

利用掺杂硅纳米线的库仑阻塞效应可以实现单电子存储元件的制备。目前已经制得了数种单电子存储元件,电子接近传导通路的存储节点后晶体管的电压发生了变化。

Stone 等<sup>[51]</sup>采用与 CMOS 相似的工艺制备了包含重磷掺杂硅纳米线的单电子存储元件。由于器件中材料的不均匀分布,在导电岛间形成了大量隧道势垒,所以这种器件当温度大于 4.2K 时具有良好的库仑阻塞性能。研究认为 90%的硅纳米线都具有良好的库仑阻塞效应,同时也注意到 CMOS 电路在温度高于 4.2K 时能有效地工作,所以将来可能在室温下实现此器件的应用。

### 1.5.4 双方向电子泵

双方向电子泵为基础二元构造单元,由 SETs 组成。采用 EB 及 RIE 技术用 Al 膜将硅纳米线固定在 SOI 晶片上。采用湿化学腐蚀工艺将 Al 膜去除后,将此器件于  $1000^\circ\text{C}$  氧化钝化 5min,制得了硅纳米线长 80nm 的双方向电子泵电路<sup>[52]</sup>。Altebaeumer 等<sup>[79]</sup>对这些库仑阻塞器件的电子特性研究表明:减少硅纳米线的长度时,门电路电压可以很好地控制通过隧道势垒的电子输运情况。

### 1.5.5 双重门电路

Tilke 等<sup>[53]</sup>在双门电路中分别嵌入了重掺杂硅纳米线及用于 MOS 场效应晶体管的平面旁电路,其制备过程如下:采用快速热氧化工艺(RTO)在硅晶片表层氧化

生长 50nm 厚的氧化物层, 此过程需消耗 25nm 厚的硅层。随后用 HF 酸将氧化物腐蚀后, 应用阵列标志在 25nm 厚的硅薄膜上得到了一台面结构, 以便随后的光刻及 RIE 工艺能顺利实施。采用低能量 EB 技术可将纳米线直径限制在 9nm 以下, RIE 工艺将未受保护的硅层移至嵌入的氧化层内, 并采用光刻胶来保护面积较大的接触区。为了防止钝化蚀刻结构表面及蚀刻过程引起的表面结构的破坏, 在 950°C 条件下, 沉淀厚约 5nm 的栅氧化物, 随后通过 CVD 或溅射工艺在上面沉积一层 50nm 厚的氧化层作为金属顶栅极。通过金属栅极和平面边栅极可以控制重掺杂硅纳米线的单电子作用, 所以通过改变金属栅极及平面边栅极电压就可以控制纳米线的电导波动情况, 这可能对制造低能耗集成逻辑电路有极其重要的作用。

### 1.5.6 纳米线阵列

按多种长度级图案制造大面积的阵列结构, 可望应用于纳米器件。Whang 等<sup>[54]</sup>采用自下而上工艺成功构筑了纳米线阵列, 以硅纳米线为原料, 先采用一种非极性溶剂配制了纳米线悬浮液, 再将悬浮液分散到在 Langmuir-Blodgett 表面, 随后压缩这层液膜使纳米线沿着长轴方向排列, 其中纳米线之间的间距与压缩工艺有关, 将这层阵列膜转移到一块平坦的衬底之后, 按顺序在衬底上将阵列膜逐层堆砌起来, 形成多层纳米线阵列, 最后用光刻法除去表面包覆区, 得到重复纳米线阵列。交叉纳米线阵列可望作为可编址纳米发光二极管的源极和电脑结构的基础元件使用。

## 1.6 硅纳米管研究概况

### 1.6.1 硅纳米管的理论研究

Si 和 C 同在元素周期表中同处于一个主族, 由于 Si 和 C 的价电子杂化不同导致了 C 以纳米管的形式存在, 而 Si 却一般以纳米线的形式存在<sup>[55]</sup>。这首先是由于 Si 原子外层电子离核距离比 C 要大,  $\pi$ - $\pi$  键的重叠程度比相对较低, Si 原子  $\pi$  键结合更弱; 另外 C 的 s、p 价电子轨道能量几乎是 Si 的两倍<sup>[55]</sup>, C 原子的 s、p 轨道的能量差  $\Delta E = E_{2p} - E_{2s} = 10.60 \text{ eV}$ , 而 Si 原子的 s、p 轨道的能量差  $\Delta E = E_{2p} - E_{2s} = 5.66 \text{ eV}$ , C 原子有相对较大的杂化能量, p 轨道上有一个很活跃的价电子引发 C 的  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  杂化, 当发生  $sp^2$  杂化时形成管状结构, 而 Si 原子更倾向于三个 p 轨道与 s 轨道发生  $sp^3$  杂化, 容易形成四面体类金刚石纳米线结构, 所以更容易得到硅纳米线。但在一定条件下  $sp^2$  杂化键与  $sp^3$  杂化键达到一定比例时能够形成管状结构。对半经验的分子轨道 PM3 模型计算机模拟发现, 当在管状结构的末端未饱和键和氢原子成键时, 能够形成硅纳米管的亚稳定结构, 硅纳米管结构为  $Si_{54}H_{12}$  模型, 氢原子在硅纳米管形成过程中起到十分重要的作用即保持

生长 50nm 厚的氧化物层，此过程需消耗 25nm 厚的硅层。随后用 HF 酸将氧化物腐蚀后，应用阵列标志在 25nm 厚的硅薄膜上得到了一台面结构，以便随后的光刻及 RIE 工艺能顺利实施。采用低能量 EB 技术可将纳米线直径限制在 9nm 以下，RIE 工艺将未受保护的硅层移至嵌入的氧化层内，并采用光刻胶来保护面积较大的接触区。为了防止钝化蚀刻结构表面及蚀刻过程引起的表面结构的破坏，在 950℃ 条件下，沉淀厚约 5nm 的栅氧化物，随后通过 CVD 或喷溅工艺在上面沉积一层 50nm 厚的氧化层作为金属顶栅极。通过金属栅极和平面边栅极可以控制重掺杂硅纳米线的单电子作用，所以通过改变金属栅极及平面边栅极电压就可以控制纳米线的电导波动情况，这可能对制造低能耗集成逻辑电路有极其重要的作用。

### 1.5.6 纳米线阵列

按多种长度级图案制造大面积的阵列结构，可望应用于纳米器件。Whang 等<sup>[54]</sup>采用自下而上工艺成功构筑了纳米线阵列，以硅纳米线为原料，先采用一种非极性溶剂配制了纳米线悬浮液，再将悬浮液分散到在 Langmuir-Blodgett 表面，随后压缩这层液膜使纳米线沿着长轴方向排列，其中纳米线之间的间距与压缩工艺有关，将这层阵列膜转移到一块平坦的衬底之后，按顺序在衬底上将阵列膜逐层堆砌起来，形成多层纳米线阵列，最后用光刻法除去表面包覆区，得到重复纳米线阵列。交叉纳米线阵列可望作为可编址纳米发光二极管的源极和电极的基础元件使用。

## 1.6 硅纳米管研究概况

### 1.6.1 硅纳米管的理论研究

Si 和 C 同在元素周期表中同处于一个主族，由于 Si 和 C 的价电子杂化不同导致了 C 以纳米管的形式存在，而 Si 却一般以纳米线的形式存在<sup>[55]</sup>。这首先是由于 Si 原子外层电子离核距离比 C 要大， $\pi$ - $\pi$  键的重叠程度比相对较低，Si 原子  $\pi$  键结合更弱；另外 C 的 s、p 价电子轨道能量几乎是 Si 的两倍<sup>[55]</sup>，C 原子的 s、p 轨道的能量差  $\Delta E = E_{2p} - E_{2s} = 10.60 \text{ eV}$ ，而 Si 原子的 s、p 轨道的能量差  $\Delta E = E_{2p} - E_{2s} = 5.66 \text{ eV}$ ，C 原子有相对较大的杂化能量，p 轨道上有一个很活跃的价电子引发 C 的  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  杂化，当发生  $sp^2$  杂化时形成管状结构，而 Si 原子更倾向于三个 p 轨道与 s 轨道发生  $sp^3$  杂化，容易形成四面体类金刚石纳米线结构，所以更容易得到硅纳米线。但在一定条件下  $sp^2$  杂化键与  $sp^3$  杂化键达到一定比例时能够形成管状结构。对半经验的分子轨道 PM3 模型计算机模拟发现，当在管状结构的末端未饱和键和氢原子成键时，能够形成硅纳米管的亚稳定结构，硅纳米管结构为  $Si_{34}H_{12}$  模型，氢原子在硅纳米管形成过程中起到十分重要的作用即保持管结构为  $Si_{54}H_{12}$  模型，氢原子在硅纳米管形成过程中起到十分重要的作用即保持



管状结构的稳定性和增加硅纳米管的长度，在  $\text{Si}_{54}\text{H}_{12}$  的六边形模型中介于  $1.85\text{\AA}$  的硅硅键和  $2.25\text{\AA}$  的硅硅键交替出现，而在管状结构的中间六边形的键长主要是  $2.25\text{\AA}$  (接近于  $2.35\text{\AA}$  的 Si-Si 键)。

对硅纳米管  $\text{Si}_{54}\text{H}_{12}$  模型原子态密度投影分量(PDOS)以及原子轨道态密度(ODOS)分析表明(图 1.1 所示)在最邻近禁带部分(区域 III)3 个 p 原子轨道与 s 轨道发生了杂化， $p_z$ 、 $p_y$ 、 $p_x$  以及 s 轨道电子各贡献了 36%、28%、22%、14%，在区域 I 中具有很高的只有 s 轨道并没有与 p 轨道的杂化，而区域 II(中间价带)中有 s 轨道和 p 轨道，这与碳纳米管  $\text{C}_{54}\text{H}_{12}$  模型完全不同未经定位的  $\pi$  键和已定位的  $\sigma$  键没有明显的区分开，由此可知卷曲的硅纳米管结构不够稳定，但在特定条件下还是可以形成管状结构。

Zhang 等<sup>[55]</sup>基于 B3LYP/6-31G(d)优化利用密度函数对硅纳米管理论研究表明：硅纳米管有两种可取的结构模型，一是扶手椅(armchair)型，另一是锯齿(zigzag)型，但扶手椅型硅纳米管具有更好的稳定性。

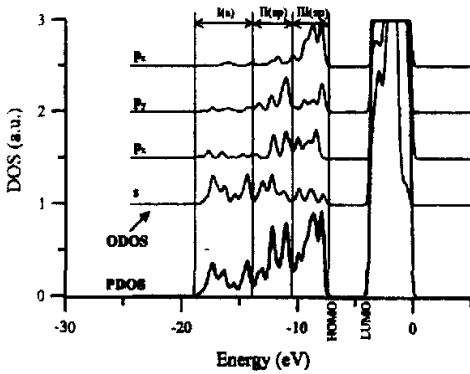


图 1.1 硅纳米管  $\text{Si}_{54}\text{H}_{12}$  模型中具有代表性原子 (圆圈内原子) 的原子态密度投影分量以及原子轨道态密度图<sup>[55]</sup>

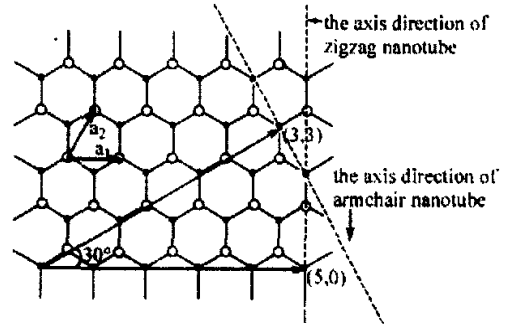


图 1.2 硅晶体平面结构以及弯曲成纳米管状结构示意图<sup>[56]</sup>

图 1.2 为纳米管的平面结构示意图，任一格点可以用格矢：

$$C_n = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

( $m, n$  均为整数， $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  是基矢，)表示，根据不同的卷曲方式硅纳米管可用 ( $m, n$ ) 这对整数来描述，这对整数一经确定，硅纳米管的结构就完全确定。沿着  $0^\circ$  角方向即卷曲矢量为 ( $n, 0$ ) 形成锯齿型硅纳米管，沿着  $30^\circ$  角方向即卷曲矢量为 ( $n, n$ ) 形成扶手椅型硅纳米管，在硅纳米管内并非每个原子都在同一平面内，而是直接角锥堆积具有  $sp^3$  特性但实际是  $sp^2$  杂化。 $sp^3$  与  $sp^2$  的比例决定硅纳米管的直径，分别对三种形式的硅纳米管—— $\text{Si}_{54}\text{H}_{12}$  扶手椅型(3、3)、 $\text{Si}_{50}\text{H}_{10}$  锯齿型(5、0)、 $\text{Si}_{60}\text{H}_{12}$  锯齿型(6、0)进行研究<sup>[56]</sup>，其对应的每个硅原子束缚能分别是  $3.311\text{eV}$ 、

2.238 eV、2.263 eV。从上述三种形态硅纳米管对应的最高被占据分子轨道(HOMOs)示意图<sup>[56]</sup>可知,所有的 HOMOs 主要是由硅原子的  $p_z$  轨道组成,在形态 1 中电子在整个分子内偏离原位,而在形态 2 中电子只是在末端偏离原位,在形态 3 中电子偏离并不明显, $p_z$  轨道的重叠比形态 1 更弱,因此,锯齿型纳米管键长比扶手椅型更长,齿型纳米管比扶手椅型纳米管稳定性更差,并且末端的电子使锯齿型纳米管更容易断裂。 $p_z$  轨道较弱的重叠和价电子具有更高的能量导致了分子中  $\pi$  键更弱,很难形成层状结构,Kumar 发现硅原子也有  $sp^2$  和  $sp^3$  混合<sup>[57]</sup>, $sp^2$  杂化引起临近硅原子  $\pi$  键的结合。在图中两个特殊的方向( $n, n$ )方向和( $n, 0$ )方向,沿 ( $n, n$ )方向  $p_z$  轨道在同一个方向平行于管的轴线,每个硅原子具有同样的对称效果,因此  $p_z$  轨道能在同一方向很好的彼此重叠,这样形成扶手椅型纳米管结构具有很好的稳定性,而另一沿( $n, 0$ )方向上,临近的硅原子同样具有对称性但  $p_z$  轨道并不沿同一方向,并不在同一平行于纳米管的直线上,这就导致了不同硅原子悬空电子不在卷曲平面上,悬空的单个电子使硅纳米管结构很不稳定。

### 1.6.2 模板法制备硅纳米管

以两端开口的纳米沟道氧化铝(NCA)为模板,并通过磁力溅射方法在 NCA 的内表面沉积一层金纳米层做催化剂,以硅烷为硅源,采用化学气相沉积(CVD)过程制得了直径 50~100nm 的硅纳米管<sup>[59]</sup>,分析表明硅管的壁层包括晶体硅及少量无定型硅。Sha 等人认为由于金纳米粒子沉积过的纳米沟道两端处于开口状态,当硅烷分解而得的硅原子以较慢的速度通过 NCA 沟道时,一部分硅原子对称地沉积在了沟道壁上,其余硅原子通过沟道另一端。有限的硅原子在沟道壁上沉积,纳米沟道的限制作用而形成了硅纳米管状。硅原子沉积过程中与金团簇发生了 VLS 反应,导致了晶体硅的催化生长,同时在没有沉积金团簇的地方形成了无定型硅。催化剂对于在 NCA 沟道内形成硅纳米管是必须的,在低温下形成硅晶体方面金催化剂起到了决定性作用。

在不使用金属催化剂的情况下,采用分子束外延(MBE)技术在多孔氧化铝模板上成功合成了直径约 40nm 的硅纳米管<sup>[60]</sup>。硅原子并没有吸附在氧化铝孔内表面,而是到达氧化铝孔内壁时发生了原子散射到孔的末端,所以硅纳米管生长多孔氧化铝的顶端,没有平坦的氧化铝表面发现硅纳米管的存在,研究者由此推断氧化铝孔凸起部分可能在纳米管的生长过程中扮演了重要作用。研究还表明利用射频磁控溅射可以调高硅纳米管的生长速度,这就说明不仅生长位置对硅纳米管的生长有影响,而且硅原子的迁移率也制约硅纳米管的生长。硅原子到达氧化铝表面或是其内壁时,将发生漫散射到成核位置,由于硅纳米管在分子束外延技术中较慢的生长速度,下一个硅原子有足够的时间散射到邻近位置,因此,孔状结构就在硅纳米管生长过程中起到模板的作用。此外对硅纳米管样品光致发光

(PL)性能进行测量,发现在不同氧化温度、氧化时间测量得到的 PL 特征峰出现了蓝移,这可能是由硅纳米管壁厚度减少而出现的量子限制效应引起的。

由于硅的晶格常数和硫化锌晶体晶格常数十分接近(Si:  $a=0.5420\text{nm}$ , ZnS:  $a=0.5431\text{nm}$ ),根据晶体匹配理论,在 ZnS 衬底上生长硅晶体是有可能实现的,根据这一原理以 SiO<sub>2</sub>、ZnS 粉末为起始原料,石英炉的中间部位放置石墨坩埚内装上 ZnS 粉末温度在 1200℃ 保持 1.5h,得到了直径在 20-60nm 的 ZnS 纳米线,再将装在坩埚内的 SiO<sub>2</sub> 粉末快速地加热到 1450℃,此时 ZnS 纳米线为模板, SiO<sub>2</sub> 分解成 Si 蒸汽,在 ZnS 纳米线表面结晶,在 HCl 溶液里将 ZnS 除去只剩下包覆的单晶硅层,里面中空即为硅纳米管<sup>[61]</sup>。由于硅与 ZnS 的晶格常数十分接近,硅晶体壳层和 ZnS 核生长取向关系十分明确即:  $(111)_{\text{Si}}// (111)_{\text{ZnS}}$ ,  $[111]_{\text{Si}}// [111]_{\text{ZnS}}$ 。

## 1.7 硅纳米材料的表征

目前对硅纳米材料的形貌、结构以及其化学组成的表征主要包括电子显微镜、X 射线衍射分析、X 射线光电子能谱(XPS)、近边 X 射线吸收精细结构光谱、光致发光光谱、能量色散谱仪(EDS)的、拉曼光谱、选区电子衍射分析(SEAD)、X 射线衍射分析(XRD)等手段<sup>[26]</sup>。

### 1.7.1 电镜表征

对硅纳米线、硅纳米管的电镜表征包括:透射电镜(TEM)<sup>[2-4,62]</sup>、高分辨透射电镜(HRTEM)<sup>[2-4,62]</sup>、扫描电镜(SEM)<sup>[63,64]</sup>及扫描隧道显微镜(STM)<sup>[65]</sup>,还有原子力显微镜(AFM)<sup>[66]</sup>、扫描磁力显微镜(SMFM)<sup>[67,68]</sup>等。TEM 特别是 HRTEM 为直接观察硅纳米线的微观结构<sup>[4,69]</sup>,尤其是晶格结构提供了有效手段。SEM 可直接观察硅纳米线的形貌<sup>[70,71]</sup>。STM 具有高分辨率的优点,STM 对表面电子结构的敏感性对一些研究非常有力的,可以帮助我们确定表面是缺电子还是富电子状态。AFM 是利用样品表面与探针之间的相互作用,不受样品表面能够导电的限制,对不具有导电性的有机材料及半导体材料,AFM 同样可以得到高分辨的表面形貌图像,AFM 在对硅纳米材料的测试过程中可以用于研究其表面形貌、表面重构、表面电子态及动态过程。

### 1.7.2 X 射线光电子能谱(XPS)

又称化学分析用电子能谱法(ESCA),可用于元素及其化学状态的定性、定量分析,通过谱峰化学位移的分析不仅可以确定原子存在于何种化合物中,还可以研究样品的化学结构。

### 1.7.3 拉曼光谱

拉曼光谱能揭示材料的空位、间隙原子、位错、晶界等方面的关系,提供相应

信息, 可用作纳米材料分析。本征硅纳米线的拉曼光谱研究表明在 $521\text{cm}^{-1}$ 位置时存在明显的波峰, 半高宽为 $4\text{cm}^{-1}$ , 除了这个峰以外, 在 $302$ 和 $964\text{cm}^{-1}$ 处还有两个较弱的宽峰, 这两个峰分别可归结为晶体硅的横光学双声子峰 (2TO)以及横声学双声子峰(2TA)。研究表明: 温度、应力、量子限制效应、掺杂、缺陷等都将影响硅纳米线的拉曼光谱<sup>[72]</sup>。

#### 1.7.4 近边 X 射线吸收精细结构光谱(NEXAFS)

Tang 等<sup>[73]</sup>对激光烧蚀法制备的磷掺杂硅纳米线进行了 NEXAFS 测量。通过 NEXAFS 探测深度的研究, 可以确认元素磷的位置究竟是存在于线的表面还是存在于核中, 及其化学键状态。这是因为总电子产额 TEY 收集的是电子信号, 是从样品表面发出的, 而荧光产额 FLY 收集的是声子信号, 是从样品内部发出的。通过 NEXAFS 研究, 测量了 Si 和 P 的 K 边不同的吸收常数, 包括偶极子迁移从 1s 轨道到 3p 轨道以及比 p 轨道更高的能量状态, 因此 Si 和 P 的 K 边 NEXAFS 研究可以提供掺杂元素 P 和 Si 相互关系的细节。

EDS 是在扫描电镜或透射电镜内通过电子碰撞所产生的 X 射线的能量进行测量来确定物质化学成分的分析方法, 其对应峰值比为物质的化合组成比。此外选区电子衍射分析(SEAD)<sup>[74]</sup>、X 射线衍射分析(XRD)<sup>[3]</sup>、光致发光(PL)光谱<sup>[75]</sup>、电子能量损失光谱(EELS)<sup>[76]</sup>等可以应用于分析硅纳米线的晶体结构、光电特性等物理性能。

### 1.8 课题研究的意义、目的及主要内容

一维硅纳米材料从发现那一刻开始就受到科技界材料科学工作者的广泛关注, 受纳米尺寸效应的影响, 一维纳米材料表现出很高的表面活性、量子限制效应、较低的场发射开启电压等其体材料所不具备的特殊性能。以硅为代表的微电子技术对现代信息产业的发展起到主导作用, 因此对一维硅纳米材料——硅纳米线、硅纳米管的研究将是 21 世纪影响我国经济发展的重要课题之一, 并且一维硅纳米材料的研究在国际上已经是一个热门的研究方向。现阶段对一维硅纳米材料的研究主要还处于硅纳米线的宏量制备、电学性能测试阶段, 如果能借鉴前人对一维纳米材料的制备方法, 采用新的硅纳米线制备手段应用于硅纳米线的制备, 不仅丰富了硅纳米线的制备还将促进硅纳米线现代工业化进程。由于硅的  $sp^3$  杂化, 硅原子堆积时形成金刚石结构的线结构比形成管结构更容易, 采用常规制备一维纳米材料的传统工艺手段要制得硅纳米管是十分困难的。现阶段对硅纳米管的研究还仅仅处于理论计算层面上, 虽然有报道采用模板法制得了硅纳米管, 但这一类方法制得的硅纳米管晶体结构不完整并且引入了其它杂质元素, 受杂质元素的影响硅纳米管所表现的物理、化学、光电等特性并非其的真正性能, 如果能

在实验室制备出具有完备晶体结构、自主生长的硅纳米管必将使硅纳米管的研究将不再局限于理论计算机模拟计算上，在将来的微纳电子技术领域中将有实际的使用，硅纳米线、硅纳米管与微纳电子技术结合将使微纳电子计算机的研制成为可能。

本课题结合硅纳米线的物理特性，提出了硅纳米线应用于电子器件的前期准备工序，即硅纳米线的缺陷处理、表面氧化物处理、金属离子化处理等工序；此外采用高压反应釜为实验设备、去离子水为反应介质，模拟晶体生长的高温高压条件，通过控制反应釜内去离子水的量来控制反应釜内压力，通过控制加热功率以及反应釜内温度来控制反应釜内晶体结晶的成核条件，升温过程中压力条件在 4.0~4.5MPa 附近控制升温速度，生长温度控制在 470℃，压强控制在 6.8~8.0MPa 附近时反应釜内得到的是硅纳米管，硅纳米管的直径和管径随成核的压力升高而减小；升温过程中在 288℃、6.8MPa 附近控制升温速度，生长温度控制在 470℃，压强控制在 11.9MPa 时反应釜内得到的是硅纳米线；同于硅纳米管的生长工艺下，延长保温时间(8h)时得到了结晶较好的颗粒，以 SiC 和 SiO<sub>2</sub> 为起始原料类似于硅纳米管的生长条件下得到了 SiC 纳米管；当仅以硅粉为起始原料时在 470℃ 压力为 9.7MPa 生长条件下得到的是硅的纳米粒子链状物，并且该纳米粒子链具有较好的结晶效果。通过对实验过程的观察，以及总结前人对热力学晶体结晶条件的研究，特别是水热条件制备纳米材料的资料，文章的最后一部分初步提出了一维硅纳米材料——硅纳米线、硅纳米管、碳化硅纳米管的可能生长机理。

## 第 2 章 硅纳米管、硅纳米线的水热法制备

### 2.1 引言

进入 21 世纪现代通讯技术高速发展,有科学家预言在 60nm 很可能是现代半导体芯片工艺的极限,而为满足现代计算机运行速度的提高,减小其发热功耗等相关技术要求,半导体芯片将持续的减小,这就使信息时代发展要求与现代半导体材料的应用及其制备工艺现状形成了一对尖锐的矛盾,如果某个国家或是某一集团率先掌握了解决这一矛盾的要素即率先研发新型纳米信息材料,并使之应用与现代半导体技术相兼容,广泛应用于微纳电子器件和超大规模集成电路中,那么它就掌握了即将到来的又一次工业革命的支配手段。IV 族元素的纳米材料的研究是现代材料科学的研究热点,碳纳米管由于具有优良的化学稳定性、热稳定性以及强度、弹性模量都很大,从而也吸引了许多科学家的广泛关注,但碳纳米管具有半导体属性还是金属属性是由其卷曲的方向决定的,而碳纳米管在制备时控制其卷曲方向非常困难,这就限制了碳纳米管在信息技术中的应用。硅的一维纳米材料由于其本征原料是硅,能与现代半导体技术相兼容,能够对其进行有效掺杂元素的选取和掺杂浓度的控制,研究表明掺杂硅纳米线的场发射性能要优于碳纳米管的场发射特性<sup>[48]</sup>,而理论计算表明硅纳米管状结构比硅纳米线结构具有更好的电子传输特性<sup>[56]</sup>,如果通过控制硅纳米管掺杂元素及浓度,采用硅纳米管来制备低能耗的场发射屏等电子器件可能具有其他材料所不具备的优势。Si 原子核外电子倾向于发生  $sp^3$  杂化,形成四面体类金刚石结构堆积,在实验室现阶段还只能够有效地制备硅纳米线而非自组生长硅纳米管。虽然报道了以氧化铝(NCA)纳米沟道为模板,采用化学气相沉积(CVD)制备硅纳米管<sup>[59]</sup>,或是不使用金属催化剂的情况下,采用分子束外延(MBE)技术在多孔氧化铝模板上合成硅纳米管<sup>[60]</sup>,但上述两种用模板法制得的硅纳米管都是硅原子在模板的内表面堆积成管,晶体结构不完整,并非真正意义上的硅纳米管;根据 ZnS 与 Si 晶体的晶格常数较接近的原则,先合成 ZnS 纳米线再以 ZnS 纳米线为模板在其外表面包覆一层 Si 晶体,经 HCl 腐蚀 ZnS 纳米线后得到硅纳米管<sup>[61]</sup>,这种方法制得的硅纳米管虽然晶体结构较好,但其生长方向由 ZnS 纳米线的生长方向决定,并且管径较大而且分布范围较广,也很容易引入 ZnS 杂质。因此上述几种方法制备的硅纳米管并非能够理想应用于电子器件中的硅纳米管。根据对硅纳米管理论研究以及参考水热法制备一维纳米材料生长工艺条件,我们首次成功合成了自组生长的硅纳米管。

## 2.2 水热结晶概述

晶体生长是指非晶态物质在一定条件下转变成为晶态物质的过程。如果将晶体生长视为一个体系,从物质状态出发,任一晶体生长都是由结晶相和环境相构成,在结晶相和环境相之间存在生长界面,环境相结构及其变化对晶体的结晶学特性有着十分重要的影响。

水热(Hydrothermal)一词源于地质学,地质学家们认为自然界的各种矿物是在有高温高压水溶液相的存在下形成的,1848年,Bunsen在厚壁的玻璃管中安全地获得了100atm至150atm的压力,并且成功地制得了BaCO<sub>3</sub>和SrCO<sub>3</sub>晶体<sup>[77]</sup>,这一实验可以看作是水热法制备晶体的起点,此后,随着科技的进步水热法在制备粉体材料中得到了广泛的应用,到2000年水热法开始在制备一维纳米材料中得到应用<sup>[24, 25]</sup>。水热法晶体生长是在密封的高压釜内进行,通过对高压釜加热,使高压釜内水溶液膨胀,形成压力,高压釜的上下加热不均匀形成温度梯度差。反应釜内温度、压力、溶液流向、和温度梯度都对晶体各个面簇生长速率的影响很明显的表现在结晶形态上。水热条件下晶体生长过程中,温度的变化能改变各个面簇的生长激活能,晶体生长包括界面反应和扩散过程,在不同温度下这两个过程所起作用是不同的,当温度较低时结晶过程主要是界面反应,当温度升高后,扩散就成为了主导作用。从溶液饱和度较低来分析,温度对溶质的溶解度起着重要的作用,它直接影响到溶液的过饱和度;此外,压力对晶体生长同样起到十分重要的作用,以水为溶剂,膨胀形成压力,水具有四面体结构,氧位于四面体的中心,两个H<sup>+</sup>位于四面体的顶角,两个H<sup>+</sup>与O<sup>2-</sup>之间距离为0.09584nm, O-H之间的夹角为104°45', H-H之间距离为0.1518nm,四面体两个顶角为H<sup>+</sup>所占据,另外两个顶角是过剩的孤对电子,显电负性<sup>[78]</sup>。按四面体的正、负相连构成五联分子(如图2.1所示)。在一定温度下,压力升高水分子密度增大,随着温度和压力的升高,水的比容减小,水对溶质的溶解能力增强,图2.2为水的比容(c/c<sub>0</sub>)与温度压力的关系。以石英在水中的溶解度与温度、压力关系为例(图2.3),从中可以看到当压力一定时,温度对SiO<sub>2</sub>的溶解在临界温度附近(压力低于70MPa)时,温度升高,溶解度出现负的温度系数,这是因为在高温、高压条件下,当达到温度临界值时,温度继续升高后气-液相界面反而下降,一直到液相完全消失。这样就可以选择出晶体生长的最佳温度、压力。

水热条件下晶体的生长过程包括以下三个阶段:

- 1.晶核的形成。环境相中原子、分子不停的运动,相互作用,随时产生或毁灭,如果组成粒子数超过临界值,几何结构满足一定的结晶学要求即成为晶核。

- 2.生长基元在生长界面上运动。由于对流、热力学无规则运动或离子间电性引力,生长基元在生长界面上吸附,并在界面上作迁移运动。

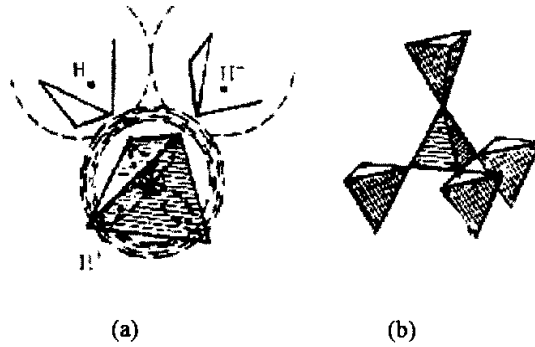


图 2.1 (a)水的四面体结构 (b)水的五联分子结构<sup>[77]</sup>

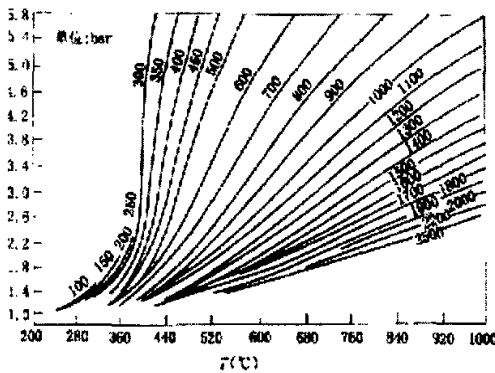


图 2.2 水的比容( $c/c_0$ )与温度压力的关系<sup>[77]</sup>

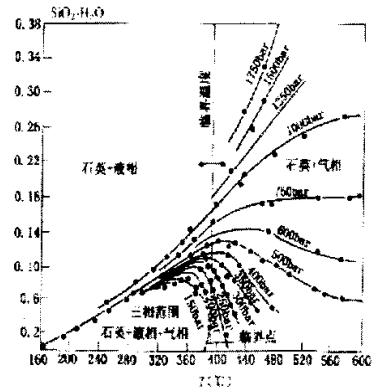


图 2.3 石英在水中的溶解度<sup>[77]</sup>

(3) 生长基元在生长界面上结晶。在生长界面上吸附的生长基元在生长界面某一位置结晶，长入结晶相，使得生长界面不断向环境相退移，同时在生长界面上吸附的生长基元也可能脱落并重新回到环境相。

采用高压反应釜实现水热条件下的晶体生长必须满足的条件是<sup>[87]</sup>：

(1) 找到反应物分解量或溶解度与反应釜内温度、压力的关系，反应物有足够的过饱和度，从而在均匀成核的情况下能得到显著的结晶速度。

(2) 溶解表面积比于晶核表面积要足够大，这样溶解就不是限制着速度的过程。

(3) 釜内存在温度梯度并且对流循环足够的快，因而它不会限制着生长的速度。

(4) 溶解度的温度系数 $(\partial s / \partial T)_P$ 要满足某一适当的温度差将产生满意的过饱和度和。

(5) 容器能耐高温、高压。

对于同种晶体，在不同生长条件下可以形成不同的生长基元，最终形成具有不同生长形态或不同结构的晶体，生长基元在生长界面上的吸附、运动、结晶及



脱落与生长界面结构有关，当这些过程受干扰时，晶体内部就将有缺陷形成。

采用水热法，以高压反应釜为实验设备，模拟晶体生长的高温高压环境，以去离子水为反应介质，通过控制加入反应釜的去离子水的量及反应釜升温过程，靠去离子水的高温膨胀来控制反应釜内压力，在特定的成核温度、压力，特定的生长条件下成功制得了一维硅纳米材料——硅纳米管、硅纳米线，这一研究开辟了硅纳米材料制备方法的一个新方向，同时也丰富了水热法在材料制备领域中的应用。水热法制备一维硅纳米材料包括了两个阶段：(1)硅纳米线/硅纳米管的成核阶段；(2)硅纳米线/硅纳米管成核后的长大阶段；实验过程中必须对这两个阶段的反应釜内温度及压力加以控制。

## 2.3 水热法制备自组生长硅纳米管、硅纳米线

注意到硅原子核外电子  $sp^2$  杂化的必要要求，我们提出采用水热法，在高压反应釜内，加热去离子水，模拟高温高压条件来满足硅原子杂化所需能量要求，在相对较高的温度和压力条件下，在实验室成功的制得了具有完整晶体结构的、无杂质污染的、自组生长的一维硅纳米材料。

### 2.3.1 实验所用设备

(1) GCF 型高压反应釜(如图 2.4)，主要参数如下：

容积：1L

最高工作压力：22MPa

最高工作温度：500℃

加热功率：3KW

输入电压：0-220V

搅拌器转速：0-999r/min

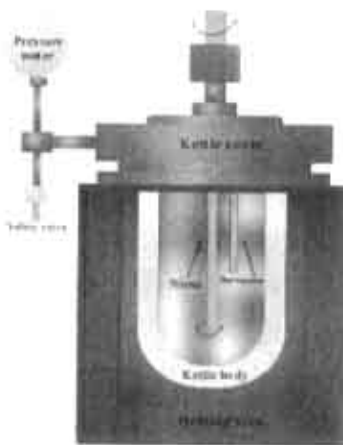


图 2.4 反应釜结构图

- (2) 温度及转速控制仪
- (3) 稳压源
- (4) 量筒
- (5) 电子天平

### 2.3.2 实验原料

SiO<sub>2</sub>(北京蒙泰科研技术开发中心,  
纯度≥99.9%, 粒度: 350 目)  
去离子水(自制)

### 2.3.3 检测设备

H800 透射电镜  
JEOL.JEM 2010 高分辨透射电镜(自带能谱)

### 2.3.4 实验部分

激光烧蚀法、CVD 沉积及热化学沉积法制备硅纳米线的研究表明 SiO<sub>2</sub> 不稳定, 在高温条件下很容易分解成硅原子和氧原子, 所以在合成一维硅纳米材料时是理想的起始原料。我们以 SiO<sub>2</sub> 为原料, 通过加热使反应釜内去离子水气化来控制反应釜内的压力, 在相对较高温度及压力条件下, 使 SiO<sub>2</sub> 发生分解, 实验过程中通过控制加热功率, 来满足反应釜内硅原子的成核与生长所需的不同温度和压力。

(1) 称取 2.5g SiO<sub>2</sub>, 与 47.5ml 去离子水相混合, 均匀搅拌后置于高压反应釜内, 加盖密封, 通过外接转速控制仪控制釜内搅拌器转速为 200r/min, 通过温度控制仪控制反应釜内加热过程及升温速度, 分别进行如下实验:

(1.1) 在 150℃ 温度、压力为 1.0MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(1.2) 在 200℃ 温度、压力为 3.1MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(1.3) 在 200℃、2MPa 附近调节加热功率, 控制升温速度(约 0.25℃/min), 以满足反应釜内的结晶条件, 约 45 分钟后, 调高加热功率使反应釜内温度迅速升温到 300℃ 温度、压力为 4.9MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(1.4) 在 253℃、4.0MPa 附近调节加热功率, 控制升温速度(约 0.43℃/min), 以满足反应釜内的结晶条件, 约 45 分钟后, 调高加热功率使反应釜内温度迅速升温到 470℃、压力下 6.8MPa, 保温时间 2 小时, 然后自然冷却至室温。

(1.5) 和实验(4)相同的升温控制, 在温度 470℃、压力下 6.8MPa 左右, 延长保温时间到 8 小时, 然后自然冷却至室温。

(1.6) 在 260℃、4.5MPa 附近调节加热功率, 控制升温速度(约 0.4℃/min), 以

满足反应釜内的结晶条件,约 40 分钟后,调高加热功率使反应釜内温度迅速升温到 470℃、压力下在 8.0MPa 附近,保温时间 2 小时。

(2) 称取 2.63g SiO 与去离子水约 50ml,配成溶液,均匀搅拌后置于高压反应釜内,搅拌器转速调至 200r/min,控制升温过程中在 288℃、6.8MPa 附近调节加热功率,控制升温速度(约 0.4℃/min),约 50 分钟后,加大加热功率使反应釜内温度迅速升温到 470℃、压力 11.9MPa,保温时间 2 小时,然后自然冷却至室温。

(3) 称取 2.27gSiO 与 87.73ml 去离子水相混合,均匀搅拌后置于高压反应釜内,搅拌器转速调至 200r/min,控制升温过程中在 310℃、9.5MPa 附近调节加热功率,控制升温速度(约 0.8℃/min),约 30 分钟后,调高加热功率使反应釜内温度迅速升温到 470℃、压力约 19.0MPa,保温时间 2 小时,然后自然冷却至室温。

### 2.3.5 实验结果

在实验过程(1.1)结束后,反应釜内为暗红色溶液,和实验前加入的混合液没有太大的变化,取出产物,将溶液滴于高分辨微珊上用于透射电镜测试,在透射电镜(TEM)下观测发现全部是块状颗粒,并未观察到任何管状硅纳米材料(图 2.5)。

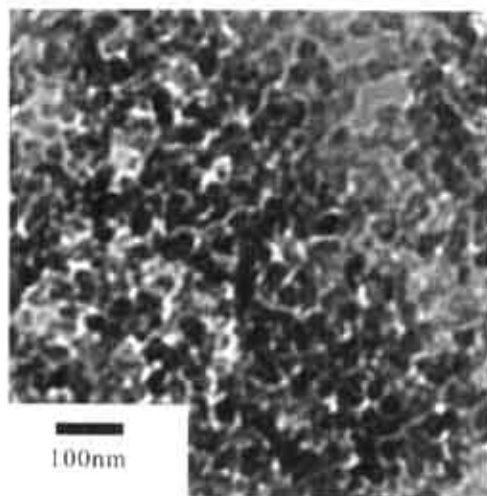


图 2.5 温度 150℃、压力为 1MPa 下反应釜内产品 TEM 图像

实验过程(1.2)结束后,反应釜内仍为暗红色溶液,取出溶液约 47ml,反应釜内有少许气体,样品在透射电镜下观测仍然全部是块状颗粒(图 2.6)。

实验过程(1.3)结束后,反应釜内溶液略显褐色,约 46ml 反应釜内有少许气体,透射电镜下观测样品为颗粒状未发现一维纳米材料,但其粒径小于(1.1)、(1.2)工艺条件下的产品颗粒如图 2.7。

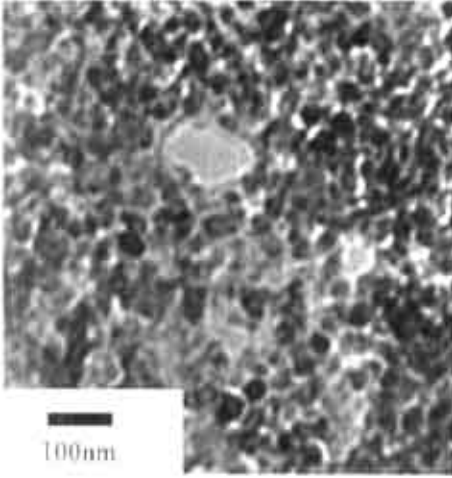


图 2.6 温度 200℃、压力为 3.1MPa 下  
反应釜内产品 TEM 图像

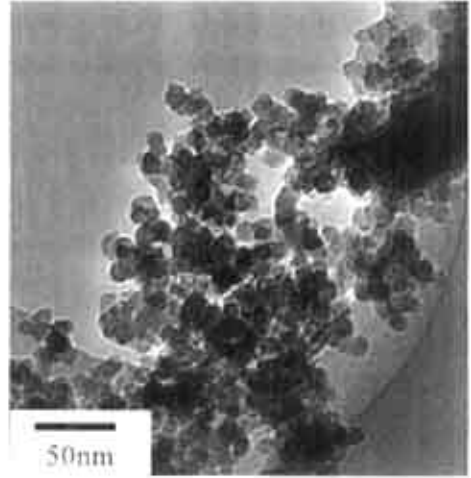
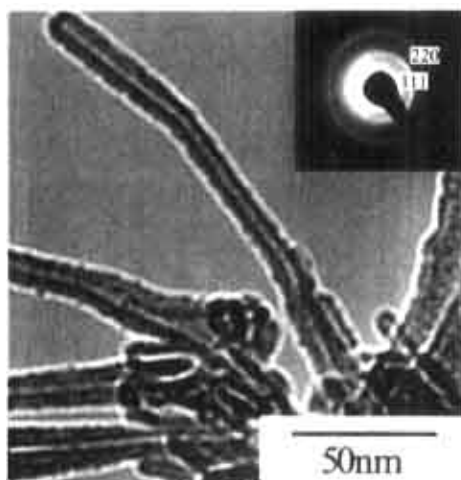


图 2.7 温度 300℃、压力为 4.9MPa  
反应釜内仍为颗粒,粒径较小

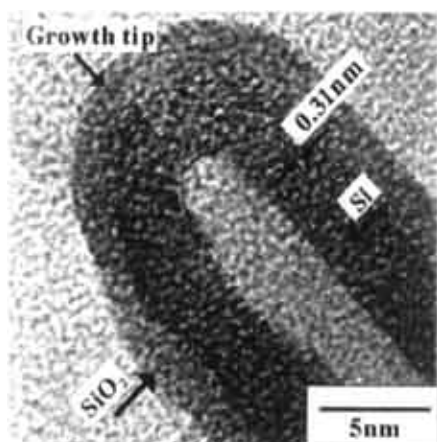
实验过程(1.4)结束后,打开反应釜时反应釜内有少量的气体,上层溶液约为 42ml,为红褐色,有大量的悬浮物,下层物质有部分白色块状沉淀,并且有部分红褐色泥状物,上层溶液在透射电镜下可以看到具有完整晶体结构的直径大约 15nm 的硅纳米管如图 2.8(a)所示,其中空心部分约 4nm、晶体部分约 4nm、表面氧化层 1~2nm,其外表面光滑(如图其高分辨图像 2.8(b)),根据 HRTEM 测试所提供的软件(Software of Digital Micrograph)计算得硅纳米线内核的晶面间距为 0.31nm (图 2.8(b)),对应于硅的{111}面,图 2.8(a)插图的选区电子衍射(SAED)花样对应硅晶体的(111)、(220)晶面,能量色散谱仪(EDS)分析表明硅纳米管中仅含硅和氧(如图 2.8(c)所示),EDS 的分析进一步证明了我们通过水热法成功制得了硅纳米管。

实验过程(1.5)结束后,取样品时反应釜内同样有气体放出,溶液约有 41ml,为暗黑色,透射电镜下观测到的产物为大量的纳米块状颗粒,没有发现硅纳米管的生成,颗粒为晶体,具有较好的晶体结构,如图 2.9 所示。

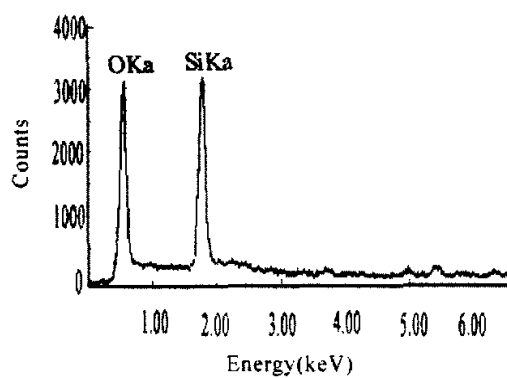
实验过程(1.6)结束后,反应釜内上层溶液约为 46ml,为褐色,有大量的悬浮物,下层物质有部分白色块状沉淀,并且有部分泥红物质,上层溶液在透射电镜下可以看到有空心的硅纳米管生成(如图 2.10(a)所示),从图中可以看到,硅纳米管也是笔直线状,外面是一无定形层,中间有一晶体层,最内部是一空心结构,硅纳米管的内径较 6.8Mpa 下的生长的硅纳米管直径和管径都要小很多(直径约 11nm,管径约 1nm)(图 2.10(b)),从后面生长机理部分研究中我们认为压力影响了硅纳米管的内径,并且内径反比于反应釜内压力。高分辨图像中可以看到这一条件下制备的硅纳米管也是多壁硅纳米管,壁的厚度约 4~5nm,外层无定型氧化层小于 1nm,硅多壁层晶面间距为 0.31nm,也对应于硅晶体的{111}面;EDS 分析



(a)



(b)



(c)

图 2.8 生长条件 6.8MPa 下的硅纳米管：(a)TEM 图像；(b)HRTEM 图像；(c)EDS 能谱

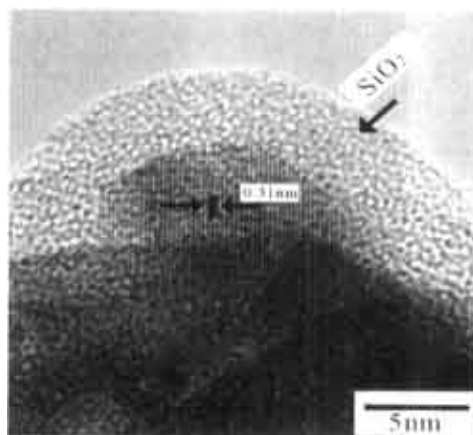


图 2.9 保温 8h 后颗粒样品 HRTEM 图像

表明(图 2.10(c))硅纳米管中仅也含硅和氧并且硅峰远高于氧峰, 根据高分辨图分析可知导致这结果的原因有两个: 一是探针对氧不灵敏, 另一原因是这个条件下制备的硅纳米管硅的含量要高于氧的含量(硅晶核明显要厚于无定形的硅氧层)。在透视电镜测试时, 我们还找到了一些只是成核而没有完全长大的硅纳米管结晶核, 如图 2.10(d)中箭头所指, 这些硅纳米管晶体核直径大小只有 12nm, 呈椭圆球形形状, 从后面的第四章硅纳米管生长机理分析中我们认为造成硅纳米管成核而未长得原因是由于成核时晶体核的成核半径要小于其临界晶核半径, 体系自由能升高, 这类晶核不能够长大。

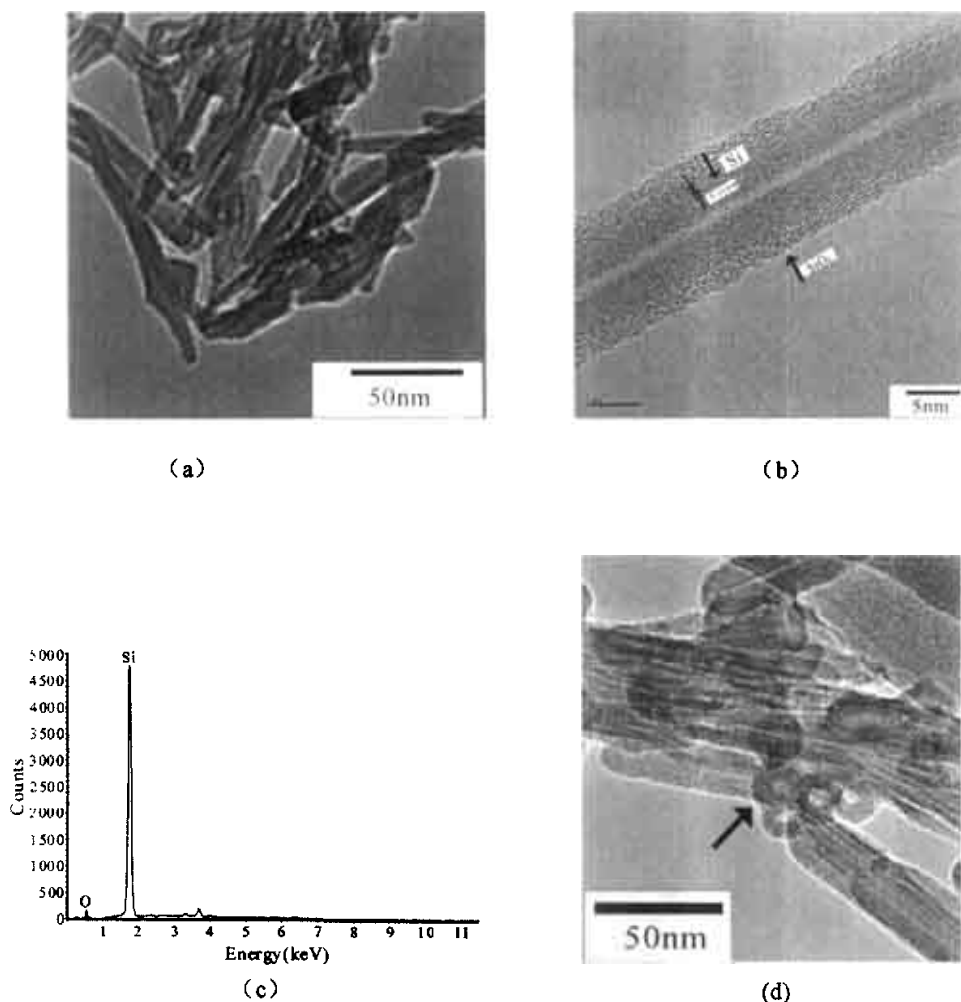


图 2.10 生长条件 8.0MPa 下的硅纳米管; (a) TEM 图像; (b) HRTEM 图像; (c) EDS 能谱; (d) 未长大的硅纳米管 TEM 图像 (箭头所指)

实验过程(2)结束后, 反应釜内上层溶液约为 44ml, 为红褐色, 有大量的悬浮物, 下层物质有部分白色块状沉淀, 并且有部分泥红物质, 上层溶液在透射电镜

下可以看到有实心的硅纳米线生成(如图 2.11(a)所示), 硅纳米线的直径分布为 10~25nm, 其平均值约为 15nm, 长度达到几微米, 形状笔直且表面平滑。从高分辨图(图 2.11(b))中可以看到硅纳米线中间是一个晶体层约 10nm, 具有较好的晶体结构, 硅纳米线内核的晶面间距为 0.31nm, 对应于硅的{111}面。由 HRTEM 可以看到硅核的外层包覆着一层无定型硅氧化物, 厚度约 1~2nm。

实验过程(3)结束后, 开启反应釜, 有许多气体排出, 在所取出的溶液中可以看到有大量的悬浮物, 下层物质有部分白色块状沉淀, 并且有部分泥红物质, 上层溶液在透射电镜下观测, 没有一维的硅纳米材料生成, 只能够看到大量的纳米粒子。

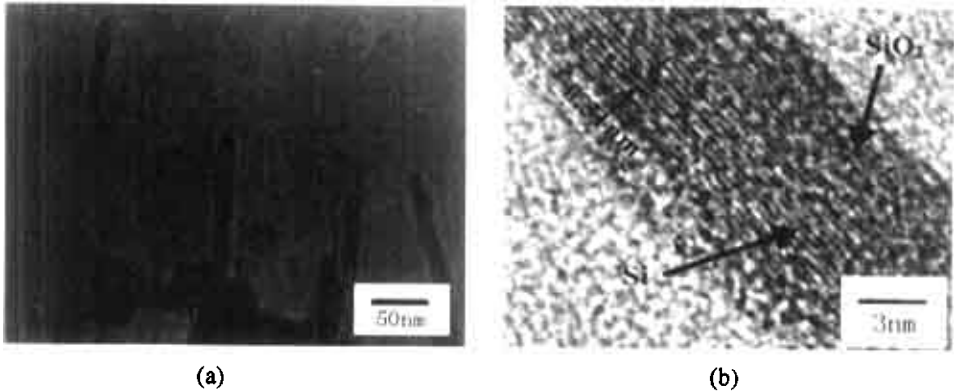


图 2.11 生长条件 12.0MPa 下硅纳米线; (a) TEM 图像; (b) HRTEM 图像

## 2.4 硅纳米管的 HF 处理

在硅纳米管的生长过程中外面包覆的无定型氧化层是非常必要的, 因为该无定型的氧化层阻止了硅纳米管的横向生长, 使其只能在一个方向上生长, 也即是沿特定的一维方向长大, 但硅纳米管、硅纳米线在应用时该氧化层, 使其与外界向隔离, 并起到稳定的绝缘作用, 因而必将影响其电子输运等物理性能, 为此, 我们对 SiO 制备的硅纳米管进行了相应的氧化层剔除实验, 即用浓度较低的 HF(5wt%)腐蚀反应釜内实验结束后的上层溶液, 5 min 后将腐蚀的溶液滴于高分辨微珊上, 一个月后对其进行透射电镜测试, 图 2.12 是 5wt%HF 腐蚀 5 min 后的硅纳米管的 HRTEM 图像, 从图中可以看到硅纳米管外层氧化层几乎被完全刻蚀掉, 剩下只有完整晶体结构的硅纳米晶体, 并且晶体结构及空心部分没有受 HF 的影响。实验证明了浓度较低的 HF 腐蚀较短时间后, 硅纳米管(硅纳米线相类似)的氧化层能得到有效剔除, 并且不影响其晶体结构, 而腐蚀后的硅纳米管(硅纳米线)在由氧的空气中还能保持一段较长的时间不被空气中的氧所氧化。

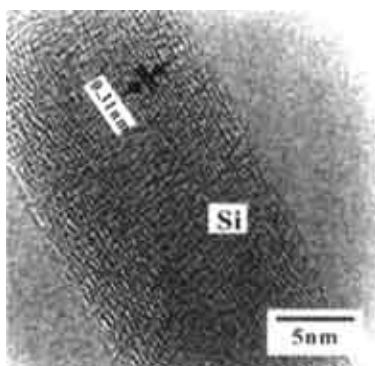


图 2.12 HF 腐蚀的硅纳米管

## 2.5 反应釜内温度压力典型控制过程

在实验过程中反应釜的加热功率是温度控制仪来加以控制的，有效地控制加热功率才能使一维硅纳米材料成核阶段和生长阶段明显地加以区分，通过成核过程的控制可以制得不同的一维硅纳米材料。

### 2.5.1 硅纳米管的温度控制过程

图 2.13 为水热条件下制备自组生长的硅纳米管的典型温度与时间及其对应压力的控制过程曲线。从图中可以看到在温度 253℃~277℃(图 2.13 的 B~C 部分)时升温过程缓慢，表明此过程中吸收了大量热量，这可能是由于一氧化硅的分解而得的硅原子的核化引起的。温度在 277℃~399℃(图 2.13 的 C~D 部分)时，反应釜内温度急剧升高，表明有大量的热量放出，这可能是由于晶体的生长引起的，在此过程中存在自组生长的硅纳米管的形成与生长。温度在 399℃~470℃(图 2.13 的 D~E 部分)时升温速度较平稳表明硅纳米管生长速度趋于稳定，经过保温过程(图 2.13 的 E~F 部分)保证硅纳米管的生长后，反应釜自然冷却至室温。

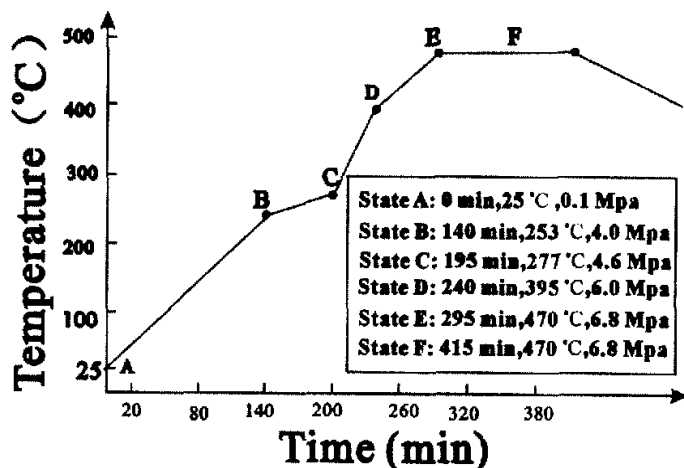


图 2.13 水热条件下制备自组生长的硅纳米管的典型温度与时间及其对应压力的控制过程曲线



## 2.5.2 硅纳米线的温度控制过程

图 2.14 为水热条件下制备硅纳米线的典型温度与时间及其对应压力的控制过程曲线。从图中可以看到硅纳米线也具有一个明显的成核阶段(图 2.14 的 B 部分, 温度在 288℃~308℃), 在此过程中要吸收大量的热量, 温度升高极其缓慢, 温度上升曲线斜率约 0.4℃/min, 温度在 308℃~405℃(图 2.14 的 C 部分)时, 反应釜内温度急剧升高表明硅纳米线的开始生长, 放出大量热量, 反应釜内温度上升及为迅速, 温度上升曲线斜率约 5℃/min, 温度在 405℃~470℃(图 2.14 的 D 部分)时升温速度较平稳表明硅纳米线生长速度趋于稳定, 为了保证硅纳米线的持续生长设置了一个的保温过程(图 2.14 的 E 部分), 此后反应釜自然冷却至室温(图 2.14 的 F 部分), 硅纳米线停止生长。

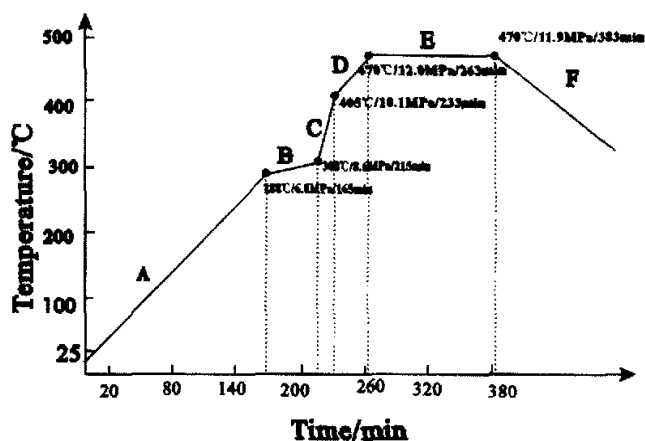


图 2.14 硅纳米线生长的温度随时间变化曲线

对比制备硅纳米管和硅纳米线温度控制过程, 我们可以看到, 在成核阶段硅纳米管的成核温度、压力要低于硅纳米线的成核温度、压力; 在同样的原料反应条件下, 可能由于硅纳米管成核过程中吸收的能量要少于硅纳米线所需的能量(在第四章硅纳米管、硅纳米线的生长机理分析部分中我们阐述了硅纳米线在成核比硅纳米管要多一个硅原子的崩塌过程, 所以硅纳米线的成核所需能量要高于硅纳米管的成核能量), 因而硅纳米管的成核阶段的温度-时间变化曲线斜率(0.43℃/min)要大于硅纳米线成核阶段的温度-时间变化曲线斜率(0.4℃/min); 可能由于硅纳米管的管结构在长大阶段吸附硅原子规则排列的释放的能量要比硅纳米线生长过程中  $\text{Si}_x\text{O}(x>1)$  基团析出硅原子时所释放的能量更少, 因而硅纳米管生长阶段的温度-时间变化曲线斜率(2.15℃/min)要小于硅纳米线的温度-时间变化曲线斜率(5℃/min); 同时对比硅纳米管和硅纳米线温度控制图可以看到硅纳米管生长趋于稳定生长时的温度、压力(395℃, 6.0MPa)都要低于硅纳米线生长趋于稳定生长时

的温度、压力(405℃、10.1MPa)。

## 2.6 总结与讨论

以 SiO 为硅源、去离子水为反应介质、高压反应釜为实验设备,在高压反应釜内通过去离子水的高温膨胀,模拟高温高压的水热反应环境,通过控制反应釜内温度和压力的变化,在不同的工艺条件下成功的制备一维空心的硅纳米管和实心的硅纳米线:

(1) SiO 为原料,反应釜内温度在小于 300℃、压力小于 4.9MPa 时,反应釜内没有一维的纳米管和纳米线生成,仅为未结晶的纳米颗粒。

(2) 成核条件在 253℃、4.0MPa 附件,生长条件控制在 470℃、6.8MPa 下保温 2 小时,得到了空心的硅纳米管,硅纳米管的直径约 15nm,空心部分约 4nm,硅纳米管的外面包覆一无定形氧化层(约 1~2nm)。

(3) 成核条件在 260℃、4.5MPa 附件,生长条件控制在 470℃、8.0MPa 下保温 2 小时也得到了空心的硅纳米管,硅纳米管的直径约 11nm,空心部分约 1nm,硅纳米管的外面包覆一无定形氧化层,氧化层相对生长于 6.8MPa 下要薄(约 1nm)。

(4) 成核条件控制在 288℃、6.8MPa 附近,生长条件控制在 470℃、11.9MPa 的条件下,并保温 2 小时时制备的是实心的硅纳米线,此时硅纳米管的直径平均值约 15nm,单晶层约 10.0nm,无定形氧化层约 1~2nm。

(5) 反应釜内温度控制在 470℃、压力约为 19.0MPa、以 SiO 为原料时,未能获得到一维的硅纳米材料。

在高温、高压条件下,由于没有催化剂的引入,硅纳米管、硅纳米线的成核、生长过程完全是硅原子的自组装过程。硅纳米管的成功制备说明了在反应釜内,高温、高压环境提供了硅原子发生  $sp^2$  成层所需的杂化能,由 SiO 分解的硅原子在堆积成核时实现了  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化的混合,形成了能够满足管结构稳定存在的硅晶体层,同时由于硅的层结构很容易弯曲<sup>[71]</sup>,因而这种高温、高压环境满足了硅纳米管合成的必要条件。在此条件下,硅纳米管、硅纳米线的生长过程是十分复杂并且极不稳定的,其生长机理明显不同于传统的一维纳米材料的生长机理,对此我们根据实验结果并结合硅纳米管的模拟计算结果及水热条件下晶体生长的相关知识,将在本文的第四章对硅纳米管、硅纳米线的生长机理以及二者生长条件做出具体的阐述。

## 第3章 其它硅源为反应物的水热条件实验

### 3.1 前言

以 SiO 为硅源, 去离子水为反应介质, 在高压反应釜内, 模拟晶体生长的高温高压环境, 在没有催化剂引入的条件下, 依靠 SiO 的分解, 控制不同成核条件, 通过硅原子的自组装配, 成功制备了一维空心的硅纳米管和实心的硅纳米线。水热条件下硅纳米管的成功合成表明在硅纳米管的制备技术上取得了历史性的突破, 解决了依靠传统一维纳米材料制备手段不能满足硅原子  $sp^2$  杂化成层的核心问题。水热法制备的硅纳米管结晶效果较好, 晶体结构完整, 完整晶体结构的硅纳米管可能兼备碳纳米管和硅纳米线所具有电学、力学等物理特性, 并且具有更稳定的半导体属性, 硅纳米管的成功制备证实了计算机所模拟的硅纳米管在特定条件下能稳定存在的正确性, 即在特定的条件下硅原子可以发生类似碳的石墨层化, 硅的石墨层结构比碳的石墨结构更容易弯曲成管。

在激光烧蚀及 CVD 等技术制备硅纳米线时, 实验表明如果没有金属催化剂的引入, 硅氧化物是必须的, 科学家以 Si 和  $SiO_2$  的混合粉末、SiO 与  $SiO_2$ 、硅粉等粉末为硅源成功地制备硅纳米线, 由此我们认为以硅粉、 $SiO_2$  粉末、SiC 粉末等组成的混合粉末, 采取类似于 SiO 为原料制备硅纳米管、硅纳米线的实验方法也能够制备出一维硅纳米材料。为此我们分别采用  $SiO_2$  和硅粉的混合粉末为原料、去离子水为反应介质; 硅粉为原料、去离子水为反应介质; SiC 为原料、去离子水为反应介质; SiC 和  $SiO_2$  为原料、去离子水反应介质; SiC 和 SiO 为原料、去离子水为反应介质, 采用类似水热法制备硅纳米管的生长工艺, 分别进行不同的实验并对实验结果进行微观结构和化学组成等方面的研究与分析。

### 3.2 实验设备

(1) GCF 型高压反应釜, 主要参数如下:

容积: 1L

最高工作压力: 22MPa

最高工作温度: 500℃

加热功率: 3KW

输入电压: 0-220V

搅拌器转速: 0-999r/min

- (2) 温度及转速控制仪
- (3) 稳压源
- (4) 量筒
- (5) 电子天平

### 3.3 实验原料

SiO(北京蒙泰科研技术开发中心, 纯度 $\geq 99.9\%$ , 粒度: 350 目)  
SiO<sub>2</sub>(合肥明宇科技有限公司, 纯度 $\geq 99.5\%$ , 粒度: 600 目)  
SiC(合肥明宇科技有限公司, 纯度 $\geq 99.1\%$ , 粒度 $< 50\text{nm}$ )  
Si 粉末(浙江开化元通硅业有限公司, 纯度 $\geq 99.0\%$ , 粒度: 600 目)  
去离子水(自制)

### 3.4 检测设备

H800 透射电镜  
JEOL.JEM 2010 高分辨透射电镜(自带能谱)  
D5000 X 射线衍射仪

### 3.5 以 SiO<sub>2</sub> 和硅粉为硅源去离子水为反应介质

#### 3.5.1 实验部分

(1) 称取 Si 粉 0.3977g、SiO<sub>2</sub> 粉末 0.8523g, 二者均匀混合并与 48.75ml 去离子水在烧杯内均匀搅拌, 置入反应釜内加盖密封后, 搅拌器转速设置为 200r/min。

(1.1) 控制升温过程, 在 220℃温度、压力为 2.5MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(1.2) 控制温度升至 250℃温度、压力为 4.0MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(1.3) 升温过程中在 250℃、4.0MPa 附近调节加热功率, 控制升温速度(约 0.2℃/min), 以满足反应釜内的结晶条件, 约 40 分钟后, 迅速升温到 440℃温度、压力 6.1MPa 时, 保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(1.4) 升温过程中在 250℃、4.0MPa 附近调节加热功率, 控制升温速度(约 0.2℃/min), 以满足反应釜内的结晶条件, 约 40 分钟后, 迅速升温到 470℃温度、压力 7.0MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(2) 称取 Si 粉 0.1982g, SiO<sub>2</sub> 0.4251g 与 49.4ml 去离子水均匀混合, 置于高压反应釜内加盖密封, 搅拌器转速设置为 200r/min, 控制升温过程, 于 470℃温度、压力 8.2MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

### 3.5.2 实验结果

实验过程(1.1)结束后, 开启反应釜, 反应釜内为灰白色溶液, 反应釜内没有气体, 溶液约为 48ml, 在透射电镜(TEM)下观测全部是块状颗粒, 并且颗粒为完全结晶, 没有硅纳米管、硅纳米线的生成。

实验过程(1.2)结束后, 开启反应釜, 反应釜内有非常少的气体放出, 反应釜内为暗黑色溶液大于 46ml, 在透射电镜(TEM)下观测仍然全部是块状颗粒, 颗粒未完全结晶, 如图 3.1 所示, 没有硅纳米管、硅纳米线的生成。

实验过程(1.3)结束后, 开启反应釜, 反应釜内有少量的气体放出, 反应釜内为黑褐色溶液约 46ml, 有白色与灰色的沉淀混合物, 上层溶液在透射电镜(TEM)下未观测到硅纳米管、硅纳米线的生成, 只有大量的大块粒子并且粒子未完全晶化(图 3.2 所示)。

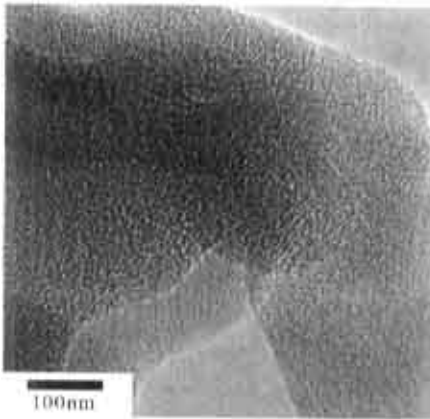


图 3.1 大块的纳米颗粒, 并且颗粒未完全结晶

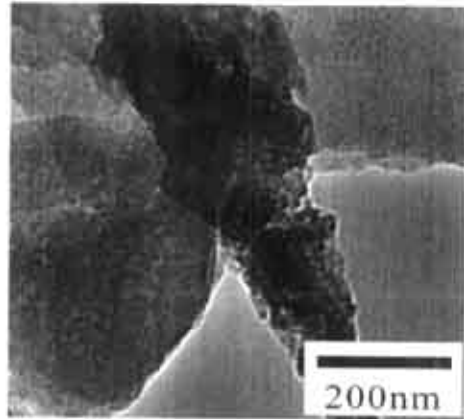


图 3.2 未完全结晶的大块颗粒

实验过程(1.4)结束后, 开启反应釜, 反应釜内有少量的气体放出, 反应釜内为黑褐色溶液约 45ml, 沉淀为白色与灰色的混合物, 上层溶液在透射电镜(TEM)下也未观测到硅纳米管、硅纳米线的生成, 只有形貌类似于 3.2 的大块颗粒。

实验过程(2)结束后, 开启反应釜, 反应釜内为灰白色溶液, 反应釜内仅有少量气体, 溶液约为 47ml, 在透射电镜(TEM)下也没有观测到硅纳米管、硅纳米线的生成。

## 3.6 硅粉为硅源去离子水为反应介质

### 3.6.1 实验部分

称取 1.25g 硅粉按质量百分比 2.5% 与 48.75ml 去离子水在烧杯内均匀混合, 置于高压反应釜内加盖密封, 搅拌器转速设置为 200r/min, 控制升温过程。

(1)在 400℃温度、压力 8.1MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(2) 在 470℃ 温度、压力为 9.2MPa 时保温 2 小时，此时反应釜内压力持续增大到 9.7MPa，随后反应釜自然冷却至室温。

### 3.6.2 实验结果

实验过程(1)结束后，打开反应釜取样时有气体放出，取出上层溶液约 46ml，反应釜下层为泥红色沉淀物，上层溶液滴于高分辨微珊上，在透射电镜可以看到产品的形貌如图 3.3(a)所示，象枝蔓晶，直径分布在 20 纳米左右，分枝上有许多小部分的线结构，同时两部分之间有一个个小白点，高分辨电镜分析表明它是无定形的  $\text{SiO}_2$ (如图 3.3(b)所示)，同时从高分辨电镜图像中可以看到，分支并没有完全结晶，不具有硅的完整晶体结构，因此，此枝蔓状产品既不是硅纳米线也不是硅纳米管，从实验产物中有无定型  $\text{SiO}_2$ ，我们可以推知气态 Si 在高温高压下是能 和  $\text{H}_2\text{O}$  发生反应：

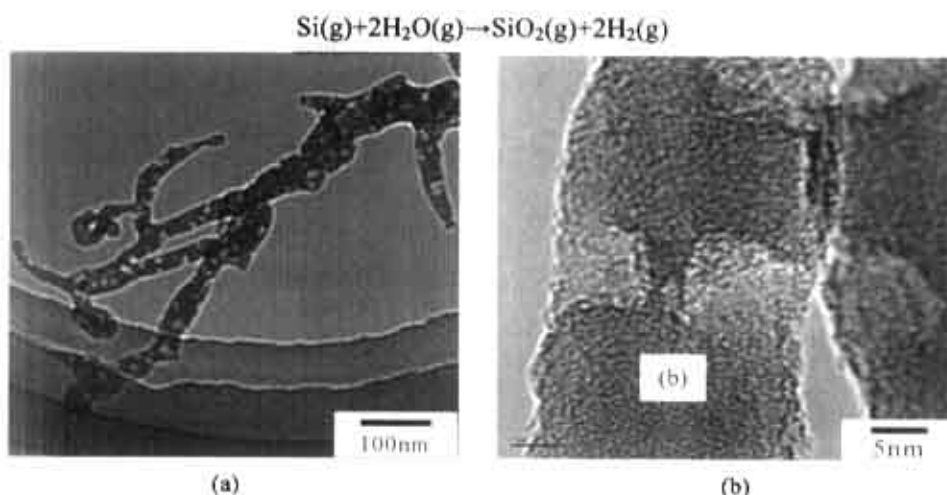


图 3.3(a)枝蔓状样品 TEM 图像 (b) 对应的高分辨图像，硅未完全结晶成晶体

实验过程(2)结束后，打开反应釜取样时有大量气体放出，取出上层溶液约 44ml，反应釜下层为泥红色沉淀物，上层溶液滴于高分辨微珊上，在透射电镜下可以观测到得到的产物为硅的纳米粒子链，粒子半径分别 50~100nm，其平均值约 70nm，长度可达 1 $\mu\text{m}$ ，(如图 3.4(a)所示)，图 3.4(b)是 3.4(a)中白色箭头所指的纳米粒子的高分辨图像，从高分辨图中可以看到纳米粒子链中的硅纳米颗粒具有较好的结晶效果，晶面间距为 0.31nm，对应于硅的 {111} 面。图 3.4(b)的插图是纳米粒子链的选区电子衍射花样，衍射环对应于金刚石结构的 (111), (220), ..... 等晶面，从而进一步从晶体结构的角度证明了该条件下生长的硅纳米粒子链是具有很好的晶体结构。图 3.4(c)是两个纳米粒子连接处的高分辨图像，从图中可以看到该连接处没有很好地结晶，没有出现完整的晶体结构，表明硅原子在此处是随机的杂乱

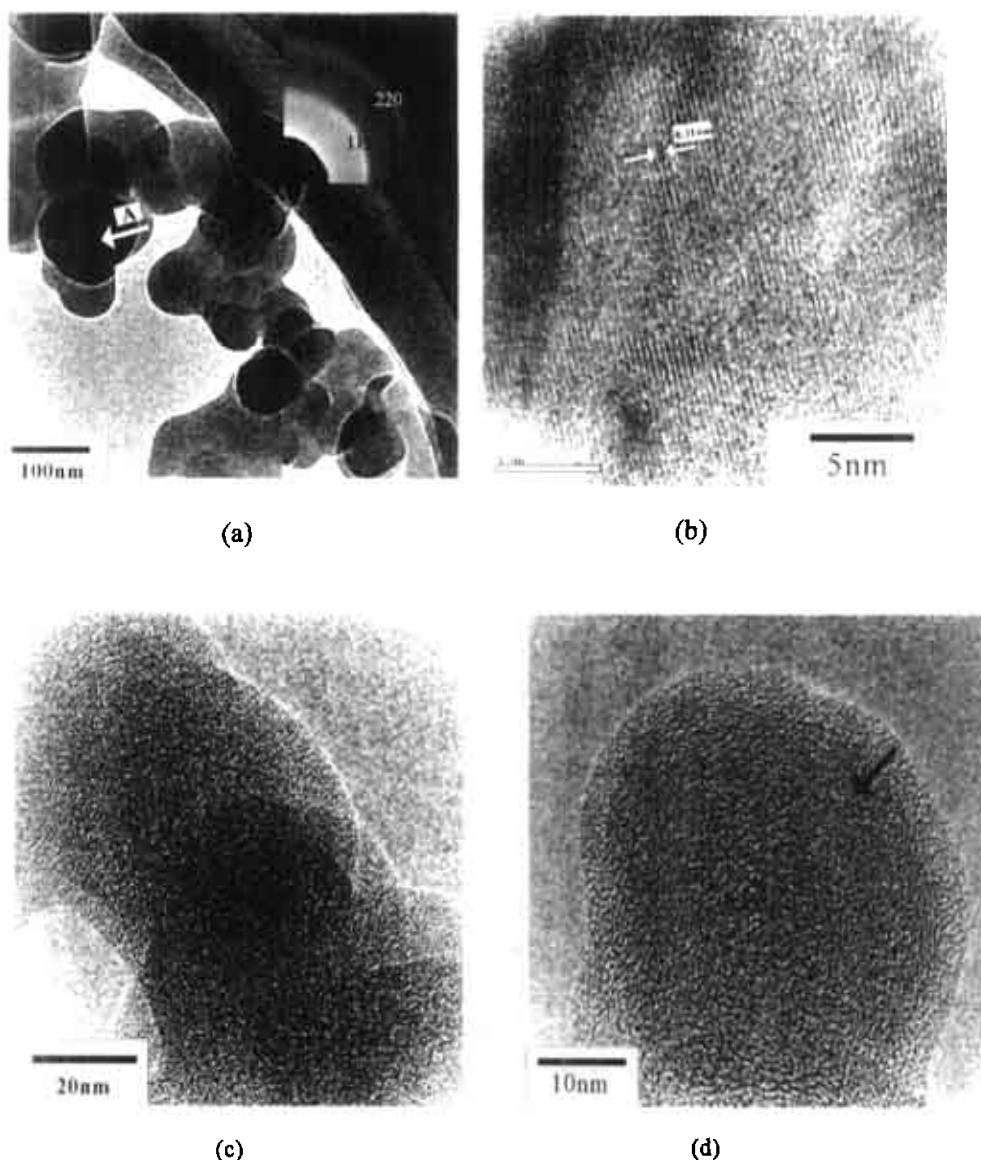


图 3.4 (a) 硅纳米粒子链的透射电镜图像；(b)硅纳米粒子(箭头所指)高分辨图像,对应晶面间距为 0.31nm,插图为对应选区电子衍射花样图；(c)硅纳米粒子链接处高分辨图像；(d)硅纳米粒子链顶部纳米粒子高分辨图像

堆积, 由于硅原子与反应生成  $\text{SiO}_2$  作用, 形成了无定型的硅氧化物, 图 3.4(d) 是硅纳米粒子链的顶端一个纳米粒子的高分辨电镜图像, 在这个纳米粒子的中心硅核的晶体结构并不好, 但有明显的石墨层结构(用箭头在图中标出)包裹中心核, 层结构的外面是无定型氧化层。

### 3.7 SiC 为起始原料去离子水为反应介质

#### 3.7.1 实验部分

称取 SiC 粉末 0.625g 与 49.375ml 去离子水相混合, 均匀搅拌后于反应釜内加盖密封, 搅拌器转速设置为 200r/min。

(1) 实验过程中控制升温过程, 在 300℃ 温度、压力为 5.0MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(2) 在 220℃、2.5MPa 附近, 控制升温速度(约 0.15℃/min), 50 分钟后, 调高加热功率使反应釜内温度迅速升至 400℃ 温度, 压力为 5.5MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(3) 在 250℃、4.5MPa 附近, 控制升温速度(约 0.15℃/min), 50 分钟后, 调高加热功率使反应釜内温度迅速升至 470℃ 温度、压力为 6.5MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

#### 3.7.2 实验结果

实验过程(1)结束后, 开启反应釜, 取出上层溶液约 44ml, 反应釜下层为黑色及白色沉淀物, 上层为黑色溶液, 上层溶液及下层沉淀物在透射电镜下都未发现一维的管、线状物, 因此此条件下没有一维硅纳米材料的生成。

实验过程(2)结束后, 开启反应釜, 取出上层溶液约 44ml, 反应釜下层为黑色及白色沉淀物, 上层为灰黑色溶液, 上层溶液及下层沉淀物在透射电镜下都未发现一维纳米材料, 有大量的块状颗粒。

实验过程(3)结束后, 开启反应釜, 取出上层溶液约 42ml, 反应釜下层为黑色及少量的白色沉淀物, 上层为灰黑色溶液, 并且漂浮有一层灰色物质, 上层溶液及下层沉淀物在透射电镜下也都未发现一维的管、线产物, 只有大块的颗粒(如图 3.5(a)所示), 对其进行 EDS 测试(如图 3.5(b)所示), 分析发现, 该颗粒的 EDS 波谱图非常杂乱, 碳峰很明显, 而硅峰相对很弱, 没有明显的氧峰。

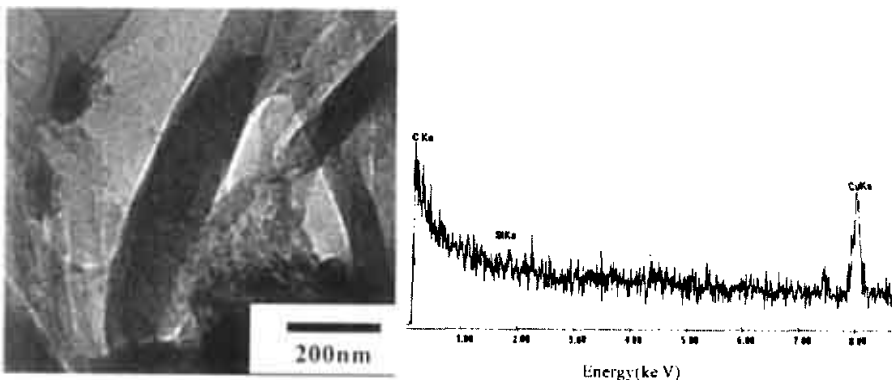


图 3.5 (a) 大块颗粒 TEM 图像;

(b) EDS 能谱图



## 3.8 SiC 及 SiO<sub>2</sub> 混合粉末为硅源去离子水为反应介质

### 3.8.1 实验部分

称取 SiC 0.25g、SiO<sub>2</sub> 0.375g, 均匀混合后, 与去离子水 49.375ml 均匀混合、搅拌后置于反应釜内加盖密封, 搅拌器转速设置为 200r/min。

(1) 控制升温过程, 在 300℃ 温度、压力约 5MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(2) 在 240℃ 温度、压力为 3.5MPa 时, 控制升温速度(约 0.18℃/min), 约 35 分钟后在温度 350℃、压力为 5.5MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(3) 在 240℃ 温度、压力为 3.5MPa 时, 控制升温速度(约 0.2℃/min), 约 35 分钟后于 400℃ 温度、压力为 6.0MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(4) 在 260℃、5.0MPa 附近, 控制升温速度(约 0.2℃/min), 约 45 分钟后, 调高加热功率使反应釜内温度迅速升至 470℃ 温度、压力 8.0MPa 时保温 2 小时, 随后反应釜自然冷却至室温。

(5) 与实验过程(4)相同的升温条件, 但保温时间延长为 8 小时, 保温过程结束后反应釜内压力降为 3.1MPa, 随后反应釜自然冷却至室温。

### 3.8.2 实验结果

实验过程(1)结束后, 打开反应釜取样时有气体放出, 取出上层溶液约 46ml, 反应釜下层为泥红色沉淀物, 上层溶液滴于高分别微珊上, 在透射电镜下未发现一维的管、线产物, 并且下层沉淀在微珊下也未观察到任何纳米管、纳米线。

实验过程(2)结束后, 打开反应釜取样时有气体放出, 取出上层溶液约 45ml, 反应釜下层有大量绿色的原料及颗粒, 上层溶液呈浅灰色, 滴于在高分别微珊上, 在透射电镜下发现一维的管、线产物, 但有部分颗粒状结晶物质存在(如图 3.6 所示)。

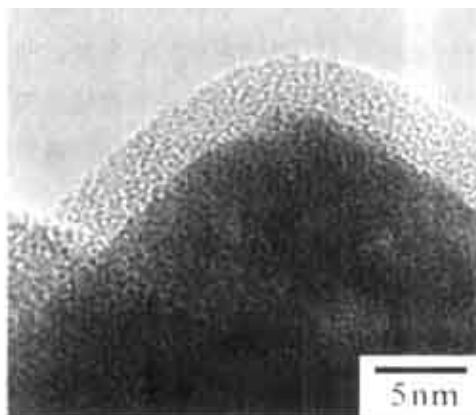


图 3.6 未完全结晶的硅化物纳米颗粒

实验过程(3)结束后,开启反应釜,有较多的气体放出,取出上层溶液约 44ml,反应釜内溶液颜色较清淡,并没有太多的悬浮物,下层有部分未反应的浅绿色原料及很小的颗粒,上下两层两种样品在 TEM 观测都没有发现一维纳米材料的生成。

实验过程(4)结束后,开启反应釜时有大量气体放出,取出上层溶液约 42ml,上层溶液呈浅灰色,有大量的悬浮物存在,釜底有部分未反应的原料(灰色有少许绿色)及颗粒状物质,取上层溶液滴于高分辨微珊上制成测试样品并在高分辨电镜下进行观测,测试结果如图 3.7(a)所示,从图中可以看到产品有一单晶层,约 2nm,中间是空心的管结构约 1-2nm,不同于 SiO 制备的硅纳米管,产品外面是一凸凹不平的无定型非晶层,约 0.8nm(图 3.7(b)),管的直径约 10nm,EDS 分析(图 3.7(c))表明样品中含有碳、硅及少量的氧,由于高分辨微珊是一层碳膜和金属铜的微珊构成,所以 EDS 中有一个很高的 C 峰,和两个较强的 Cu 峰,EDS 从另一方面证明了产品是由碳和硅构成的;在图 3.7(d)中可以看到,管的顶部是一弯曲的半球型结构,为其生长端,通过 HRTEM 测试所提供的软件(Software of Digital Micrograph)计算得硅纳米线内核的晶面间距为 0.25nm (图 3.7(b)、(d));图 3.7(e)为实验产品的 XRD 对比分析图,从图中可以看到实验产物为 SiC 晶体,具有较好的晶体结构,并且峰的强度依次为 SiC(111)、(220)、(331).....,在 XRD 图像中我们还看到几个石墨峰,这是由于 SiC 分解成 Si 和 C,同时 C 结晶所致,实验产物在透视电镜下也可以观测到一个个直径约十几纳米的碳颗粒。通过上述表征手段可以确认我们采用 SiC 和 SiO<sub>2</sub> 为起始原来在高压反应釜内通过晶体成核和生长条件的控制我们制得的是 SiC 纳米管,HRTEM 图像中晶面簇为 SiC 晶体的{111}面。

在此反应生长条件下,我们还发现了一些形貌特殊的碳化硅纳米管团簇,如图 3.8 为团簇的碳化硅纳米管 HRTEM 图象,这类碳化硅纳米管管径分别不均匀(2~6nm),每个管结构的长度很短(甚至小于 6nm),管壁有些较薄只有 3 个碳化硅晶体层,而有的厚度确达十几个晶体层,这些很小的碳化硅管相互堆积,并且管与管之间相互链接,在链接处形成大量的缺陷,外表面凸凹不平。我们认为可能是由于引入了碳元素的缘故,碳比硅更容易形成石墨层结构,更容易成管,在管结构的初始核堆积初期成核的不稳定性,有部分碳化硅纳米管在还没有长大就闭合。

实验过程(5)结束后,开启反应釜时有大量的气体放出,实验产物中溶液上层漂浮一层黑色物质,有大量的沉淀物存在,沉淀中有黑色及白色粉末状物质,打开反应釜时有大量的气体放出,反应釜内最后溶液只有 28ml。溶液在高分辨电镜下观测没有发现一维的硅纳米材料。

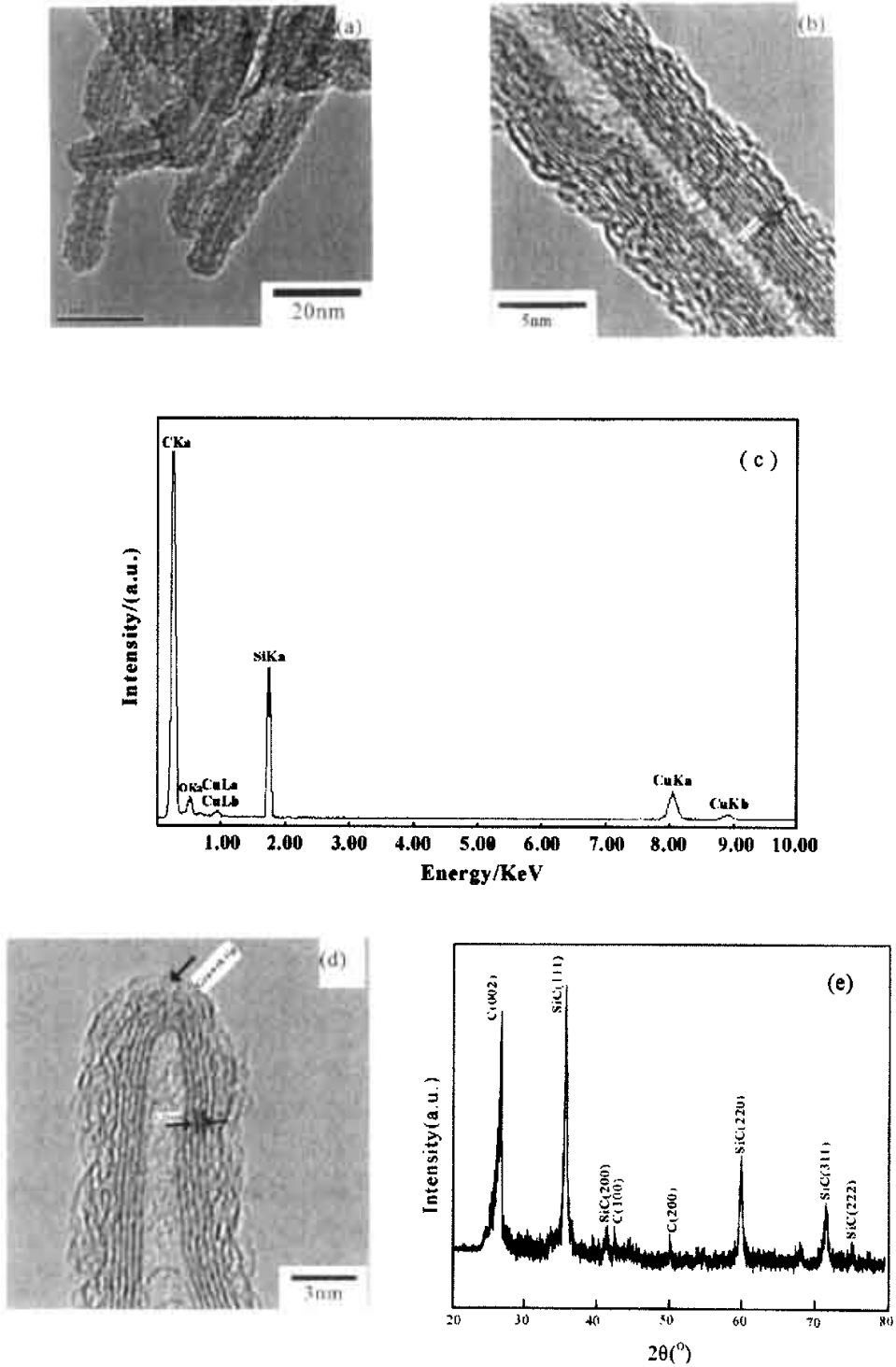


图 3.7 SiC 纳米管：(a) TEM 图像；(b) HRTEM (中间部分)；(c) EDS 能谱；(d) 生长顶部 HRTEM 图像；(e) XRD 图像

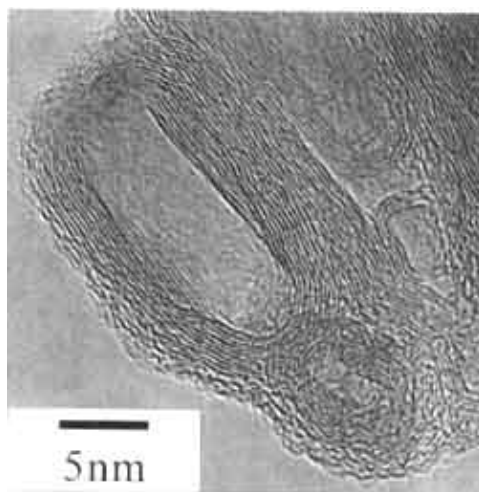


图 3.8 特殊结构的碳化硅纳米管

### 3.9 SiC 及 SiO 混合粉末为硅源去离子水为反应介质

#### 3.9.1 实验部分

(1) 取 SiC 0.4717g、SiO 0.7783g，均匀混合，并按二者占溶液总量的 1.25wt% 在烧杯内与 49.375ml 去离子水混合、搅拌均匀后，置于高压反应釜内，加盖密封，搅拌器转速设置为 200r/min。

(1.1) 控制升温过程，在 350℃ 温度、压力为 4.6MPa 时保温 2 小时，随后反应釜自然冷却至室温。

(1.2) 在 470℃ 温度、压力为 6.3MPa 时保温 2 小时，随后反应釜自然冷却至室温。

(2) 称取 SiO 0.1557g、SiC 0.00943g，并按二者占溶液总量的 0.5wt% 比值在烧杯内与 49.75ml 去离子水混合、搅拌均匀后，置于高压反应釜内，加盖密封，搅拌器转速设置为 200r/min，控制升温过程，在 470℃ 温度、压力为 6.5MPa 时保温 2 小时，随后反应釜自然冷却至室温。

(3) 称取 SiO 0.3901g、SiC 0.2386g，并按二者占溶液总量的 1.25wt% 比值在烧杯内与 49.4ml 去离子水混合、搅拌均匀后，置于高压反应釜内，加盖密封，搅拌器转速设置为 200r/min，控制升温过程，在 470℃ 温度、压力为 6.5MPa 时保温 8 小时后，保温过程结束后反应釜内压力降为 3.0MPa，大大低于保温 2 小时的 6.3MPa，随后反应釜自然冷却至室温。

#### 3.8.2 实验结果

实验过程(1.1)结束后，开启反应釜，其上层溶液呈灰色，下层沉淀物为土棕

色，反应釜内没有气体，溶液约为 46ml，在透射电镜(TEM)下观测全部是块状颗粒，颗粒没有结晶，没有硅纳米管、硅纳米线的生成。

实验过程(1.2)结束后，开启反应釜，其上层溶液清淡，几乎没有颜色，下层沉淀物为黑色泥状，由一些白色块状体，反应釜内有少许气体，溶液约为 44ml，在透射电镜(TEM)下观测全部是块状颗粒，没有找到有完整晶体结构的结晶体，更没有硅纳米管、硅纳米线的生成。

实验过程(2)结束后，打开反应釜时有大量气体放出，反应釜内上层溶液清淡，几乎为无色溶液，下层有黑色粉末和白色块状物，有大量的悬浮物，溶液约为 45ml，在透射电镜(TEM)下观测全部是纳米块状物质，并且这些块状体为完全结晶，图 3.9 是其中一个纳米块体的高分辨图像。

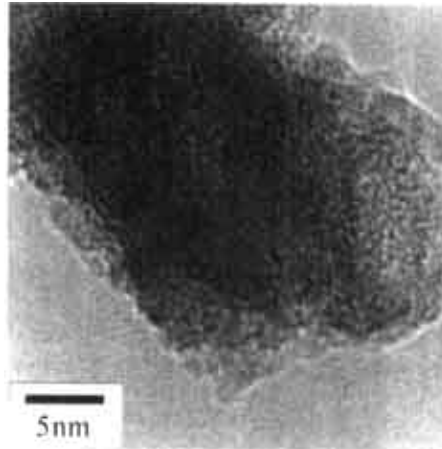


图 3.9 纳米块体的高分辨图像，快体未结晶

实验过程(3)结束后，打开反应釜时有大量气体放出，反应釜溶液有大量黑色悬浮物，并呈现灰黑色，沉淀物由白色粉末状物质和黑色粉末物质，在透射电镜下观测全部是块状颗粒，没有一维纳米材料的生成。

### 3.10 总结与讨论

借鉴 SiO<sub>2</sub> 制备硅纳米管的成功经验，我们设计了多种硅化物为原料，去离子水为反应介质，在类似于水热法制备硅纳米管的生长工艺下进行了多个实验，实验表明：

(1) 以 SiO<sub>2</sub> 和硅粉的混合粉末为硅源，去离子水为反应介质，分别在 200℃、2.5MPa；250℃、4.0MPa；440℃、6.1MPa；470℃、7.0MPa；470℃、8.2MPa 下，最后的实验结果中没有得到一维的硅纳米材料。

(2) 以硅粉为硅源，去离子水为反应介质，在温度 400℃、压力为 8.1MPa 时，

得到了类似枝蔓晶的物质,直径分布在 20 纳米左右,但该物质,没有很好的结晶,结与结之间为无定型的硅氧化物;在 470℃温度、压力为 9.7MPa 生长条件下得到的是硅的纳米粒子链状物,并且该纳米粒子链具有较好的结晶效果。

(3) 以 SiC 粉末为起始原料,去离子水为反应介质,分别在 300℃、5.0MPa; 400℃、5.5MPa; 470℃、6.5MPa 下,最后的实验结果中没有得到一维的硅纳米材料。

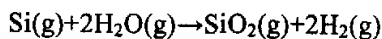
(4) 以 SiC 及 SiO<sub>2</sub> 为起始硅源,去离子水为反应介质,分别在 300℃、5.0MPa; 350℃、5.5MPa; 400℃、6.0MPa 时实验产物中没有硅的一维纳米材料生成,但当反应釜内生长温度控制 470℃温度、压力 8.0MPa 时,实验产物的在透射电镜下观测看到是一维的空心纳米管,单晶层约 2nm,中间是以空心的管结构约 1-2nm,外面的无定形层约 0.8nm,管的直径约 10nm,能谱分析显示该纳米管为 SiC 纳米管,当反以釜内生长条件控制在温度 470℃、压力 7.5MPa 时但保温时间延长到 8 小时,实验产物中没有硅的一维纳米材料,仅为纳米粒子。

(5) 以 SiC 及 SiO 为起始原料,去离子水为反应介质,反应釜内保温条件控制在 350℃、4.6MPa; 470℃、6.5MPa 时没有硅的一维纳米材料生成,在 470℃、6.5MPa 时保温 8 小时后得到的产物也没有一维纳米材料。

综上实验结果,参考前人水热条件下对石英晶体结晶的研究<sup>[78,79]</sup>我们认为:

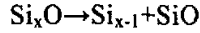
(1) 以硅粉和 SiO<sub>2</sub> 的混合粉末为起始硅源时,在类似 SiO 制备硅纳米管、硅纳米线的生长条件下只有大量的块状材料生成,这是因为在高温高压条件下硅粉及 SiO<sub>2</sub> 粉末发生气化成一个一个硅原子和 SiO<sub>2</sub> 分子,由于气态的硅原子和 SiO<sub>2</sub> 分子和超临界的去离子水不能反应分解出游离的氧原子,硅原子在堆积成核的初期阶段,没有 O 原子和其外层的硅原子作用,并且在实验过程中可能是由于 SiO<sub>2</sub> 相对过量,大量气化的 SiO<sub>2</sub> 分子将吸附在初始的硅晶核外表面,形成一个 SiO<sub>x</sub>(x>1) 基团,该基团活化能高,很容易吸收反应釜内气态的硅原子和 SiO<sub>2</sub> 分子,从而不停的长大,由于过多的 SiO<sub>2</sub> 分子不断地吸附,初始核内硅原子不能够很好地结晶,最后当反应釜降至室温时,初始基团长大成硅氧化物,这就是我们实验产品在电镜下看到的大块颗粒。

(2) 只以硅粉为原料,单质的硅在高温、高压条件下能与水发生反应,其过程可能为:

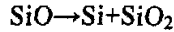


实验过程中我们观察到了氢气的生成,单质硅在相对高温、高压条件下气化,气态的硅原子在很短的距离范围内由于共价键的作用堆积成核,在堆积过程中由于没有游离态的氧,这样就不能够保证其严格的一维方向生长,根据热力学知识可知,该晶核沿各个方向生长的几率是等同的,因此初始晶核形成后,大量吸附硅原子并成球形晶体结构,这就是最初的纳米粒子,由于少量的 Si 粉与去离子水

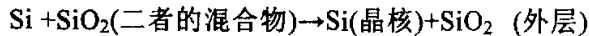
反应过程中有  $\text{SiO}_2$  生成(如图 3.9(a)所示), 这些少量的  $\text{SiO}_2$  就吸附在该纳米粒子的外表面同时形成一个内部是硅晶体的  $\text{Si}_x\text{O}(x>1)$  纳米粒子基团(如图 3.9(b)所示), 该氧化物基团具有高活化能和强结合能, 并且该基团在一定的生长条件下将进一步发生分解反应:



分解的  $\text{SiO}$  将在反应釜内进一步分解:



同时由于相变作用, 当硅原子处于过饱和状态时, 硅原子通过相变分离从  $\text{Si}$  及  $\text{SiO}_2$  的混合物中析出, 形成单晶的硅核:



结果是初始晶核内部不断地排出硅氧化物, 硅氧化物包覆在外层, 形成稳定的硅氧化物层, 对硅晶核的稳定性起到一个保护作用(如图 3.9(c)所示)。

当一个  $\text{Si}_x\text{O}(x>1)$  基团与另外类似的氧化物基团相接近是就会相互吸引并相互一个个地链接(如图 3.9(d)所示), 同时反应釜内大量的硅原子又与之相结合长大, 这就是我们实验结果中所看到的硅纳米粒子链。这也就是为什么该纳米粒子链的纳米粒子中心部分有相对较好的晶体结构(如图 3.2 (b)), 外面为薄薄的无定型氧化层(图 3.2 (d)), 在纳米粒子相链接处纳米粒子相互塌入, 并靠无定形硅氧化物相连接(图 3.2 (c))成纳米粒子链。

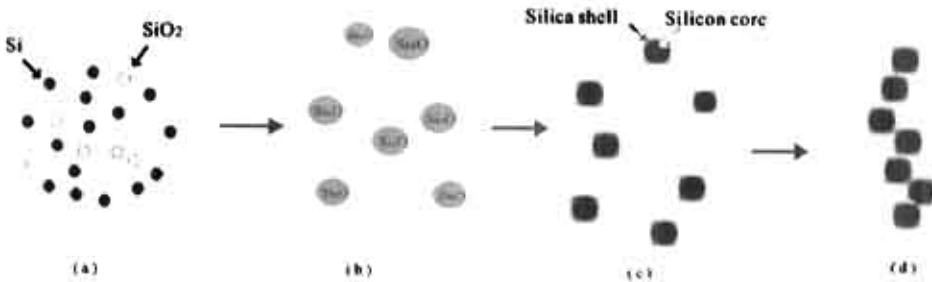
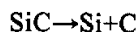


图 3.9 硅纳米粒子链形成原理图: (a) 硅原子气化并有少量  $\text{SiO}_2$  生成; (b) 气态的硅原子和  $\text{SiO}_2$  团聚, 形成就有高活性的  $\text{Si}_x\text{O}$  基团; (c)  $\text{Si}_x\text{O}$  基团相变分离, 内部成硅晶体核, 外面包覆硅氧化物壳层; (d) 由于活性高分离的  $\text{Si}_x\text{O}$  基团结合成硅纳米粒子链。

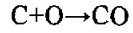
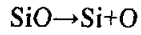
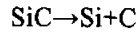
(3)当仅以  $\text{SiC}$  为起始硅源时, 在高温、高压下  $\text{SiC}$  将发生分解:



虽有硅原子的存在但没有游离的氧作用, 硅原子堆积成核也不能沿一维方向生长, 最后反应釜降温时分解的硅和碳又将结合成  $\text{SiC}$ , 所有最后实验结果中只

有 SiC 的纳米颗粒。

(4) 以 SiC 和 SiO 为硅源, 时由于在高温高压条件下 SiC 和 SiO 都将发生分解:



伴随着大量的气体放出, 由于缺少游离态的氧原子, 硅原子在堆积成核时不能保证其沿某一特定方向生长, 而只能最后堆积成为大块的硅纳米颗粒。

以 SiC 和 SiO<sub>2</sub> 为原料, 在水热生长条件下制备了碳化硅纳米管, 其成核及生长机理我们将在第四章中结合硅纳米管、硅纳米线的生长机理对其作出具体的阐述。



## 第 4 章 一维硅纳米材料生长机理的研究

### 4.1 传统工艺制备一维硅纳米材料的生长机理研究

一维硅纳米材料由于其特殊的物理、化学、光电等性能，引起了凝聚态物理、化学、材料科学、微电子等领域科学家的广泛关注，科学家们采用各种工艺手段开始在实验室成功的大量制备了硅纳米线<sup>[4,8,9]</sup>，完成了硅纳米线的工业应用的最初原始材料制备，通过科学家的努力，现阶段硅纳米线在逻辑门电路、场发射等<sup>[45,47-49]</sup>领域中的研究取得了突破。随着一维硅纳米材料的制备及应用，一维硅纳米材料的生长过程是从事硅纳米材料科学工作者必然面临并且必须阐述清楚的一个课题，只有了解一维硅纳米材料的生长过程以及决定其生长所必须的条件才能在其制备及应用过程中少走无谓的弯路。

在以前硅纳米线的制备过程中科学家们提出了三种不同的生长机理，即加入金属催化剂制备硅纳米线的气-液-固(VLS)生长机理，没有金属催化剂的引入但必须有硅氧化物参与的氧化物辅助生长机理，另外还有一种是固-液-固(SLS)生长机理，对于这三种生长机制的具体原理我们在此作一较详细的阐述，我们参考水热条件晶体结晶学知识和硅纳米线氧化物辅助生长机理，在论文的最后我们提出了水热法制备硅纳米管、硅纳米线的可能生长机理。

#### 4.1.1 硅纳米线的 VLS 生长机理

一维材料的制备传统工艺是根据相图选择一种能与制备材料形成合金的纳米金属粒子催化剂，再根据相图选择液态合金和材料共存区来确定生长温度，这就是所谓的气-液-固(VLS)生长机制。

例如在激光烧蚀法制备硅纳米线时在靶材中加入少量的 Fe 纳米颗粒 (Fe:Si=9:1)，在 Fe-Si 二元相图中可知温度在 1207℃ 时富硅区有一共晶反应，产物为 FeSi<sub>2</sub>，在 1207℃ 以上，液态 FeSi<sub>2</sub> 和固态 Si 平衡共存，激光烧蚀硅靶时照射点温度可以高达几千度，被激光束烧蚀靶材的原料通过流动的 Ar 等保护性气体携带到石英管尾部，经冷凝过程有硅纳米线沉积下来。硅纳米线的生长阶段包括两部分：第一，靶材中的硅和 Fe 在激光高温灼烧时从靶材中分离，由于原子碰撞使其损失一部分能量，原子蒸汽迅速冷却成过冷气体，在保护性气体携带到温度为 1200℃ 恒温区形成 FeSi<sub>2</sub> 合金液滴，这是硅纳米线的最初晶核，由于过冷度很大 FeSi<sub>2</sub> 合金临界核尺度可以达到纳米数量级；第二，由于激光不间断的烧蚀，靶材中的硅原子源源不断地吸附在 FeSi<sub>2</sub> 核表面，硅原子达到过饱和状态后，开始从

FeSi<sub>2</sub>液滴中开始沿某一方向析出，这就形成了线状晶体即硅纳米线。其原理如图4.1所示，Fe、Si原子在I区形成FeSi<sub>2</sub>合金液滴，经载气带入II区时，由于此区域Si原子浓度相对较高，过饱和的硅原子从FeSi<sub>2</sub>液滴中析出，形成硅纳米线，当载气将硅纳米线带出区域II后，由于区域III的温度远低于区域II温度，液滴将凝固成FeSi<sub>2</sub>颗粒，硅纳米线停止生长。

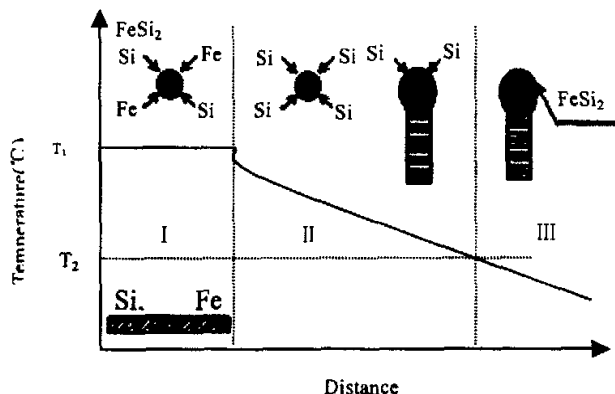


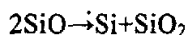
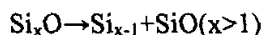
图 4.1 铁催化硅纳米线生长示意图

$T_1$  为恒温区温度 (1200°C),  $T_2$  为 FeSi<sub>2</sub> 液滴的凝固温度

#### 4.1.2 硅纳米线氧化物辅助生长机理

硅纳米线氧化物辅助生长机理，与 VLS 生长机理不同，由于没有金属催化剂的引入，在硅纳米线的成核时依靠一个 Si<sub>x</sub>O (x>1) 基团，当硅原子饱和时从 Si<sub>x</sub>O 中析出在冷却区形成硅纳米线。

在激光烧蚀 SiO 靶<sup>[12,13]</sup>或 Si 和 SiO<sub>2</sub> 的混合靶材<sup>[8,82]</sup>时，从靶材分离出硅原子，经载气携带到 1200°C 高温区，在水冷的铜针表面冷却并形成 Si<sub>x</sub>O (x>1)，Si<sub>x</sub>O 蒸汽是形成硅纳米线的一个重要因素，在相对较低的温度 (930°C) 硅氧化物分解得到硅纳米粒子成核过程原理如下所示：



分解导致的结果是得到硅纳米粒子沉积物也即是硅纳米线的初期晶核，被氧化物壳层所包覆，当硅原子处于过饱和状态时，通过相变分离硅原子从混合物中析出形成单晶硅核：



稳定的 SiO<sub>2</sub> 鞘层的存在阻止了硅纳米线的横向生长，同时晶核顶部的堆积缺陷促使硅纳米线沿一维方向生长。硅纳米线的生长主要由下面几个因素决定：

(1)  $\text{Si}_x\text{O}(x>1)$ 基团起到催化作用；(2)稳定的  $\text{SiO}_2$  鞘层的存在阻止了硅纳米线的横向生长，从而得到硅纳米线的一维生长方向；(3)晶体中的堆垛缺陷(沿 $\langle 112 \rangle$ 生长方向)和微孪晶的存在加速了硅纳米线的生长；(4)当晶体尺寸降到纳米尺度范围时晶体的表面能对系统稳定就更重要，硅纳米线中 $\{111\}$ 面表面能最低，因此，在硅纳米中有 $\{111\}$ 面的原子堆积从而减少系统的自由能，使体系趋于更稳定，这些综合因素决定了硅纳米线的生长方向是 $\langle 112 \rangle$ 方向。如图 4.2 是氧化物辅助生长机理的原理图<sup>[13]</sup>。A 为原子的堆积成核过程，沉积于衬底的纳米簇开始核化，晶核内的硅原子进行重结晶并将硅氧化物排到外层；B 为硅纳米线长大过程，外层的硅氧化物阻止了硅纳米线的横向生长。

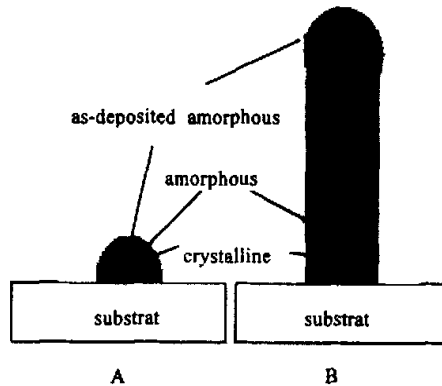


图 4.2 以  $\text{SiO}_2$  制备硅纳米线的生长示意图<sup>[13]</sup>

这种生长机理制得的硅纳米线具有无金属杂质污染等优点，并且氧的引入是非常必要的，但只以  $\text{SiO}_2$  为起始原料并不能得到硅纳米线，表 4.1 是以不同靶材

表 4.1 激光烧蚀不同靶材时对应的硅纳米线产量<sup>[82]</sup>

目标靶	温度( $^{\circ}\text{C}$ )	产量
Si+1%Fe	1200	~0.1
Si+1%Co	1200	~0.1
Si+0.5%Co+0.5%Ni	1200	~0.1
硅晶片	1200	很少
硅粉末	1200	很少
Si+5% $\text{SiO}_2$	1200	~0.3
Si+10% $\text{SiO}_2$	1200	~0.5
Si+30% $\text{SiO}_2$	1200	~2.5
Si+50% $\text{SiO}_2$	1200	~3.0
Si+70% $\text{SiO}_2$	1200	~1.5
Si+90% $\text{SiO}_2$	1200	~0.5
$\text{SiO}_2$	800~1200	0

为起始原料得到的硅纳米线产量对比,从中可以看到烧蚀以 Ni、Co 为催化剂的硅靶时,1200℃下,硅纳米线的产量仅为 0.1mg,单独以单晶硅片、纯硅粉或 SiO<sub>2</sub> 粉末时,硅纳米线的产量很小,并且烧蚀 SiO<sub>2</sub> 靶几乎没有硅纳米线的形成,当在硅粉中适量地掺入 SiO<sub>2</sub> 粉末时硅纳米线的产量有很大的提高,特别是 Si:SiO<sub>2</sub> 为 1:1 时所得的硅纳米线产量最大<sup>[82]</sup>。由此可见在硅纳米线生长过程中氧对硅纳米线的产量起到决定性作用,在有硅氧化物参与反应的情况下,硅纳米线的产量是很大的。

#### 4.1.3 硅纳米线固-液-固(SLS)生长机理

引入金属催化剂以单晶硅为衬底,在相对较低的温度下形成硅与金属合金液滴,衬底硅原子通过表面扩散生长出硅纳米线的固-液-固(SLS)生长机理<sup>[63]</sup>。

以重掺杂的 n 型 Si(111)晶片为衬底,沉积 40nm 的 Ni 层,将衬底在石英管中加热,当冷却至室温后,衬底表面形成一灰白色沉积物,研究表明此产物为无定型的硅纳米线( $\alpha$ -SiNWs),由于硅原子在 Si<sub>2</sub>Ni 液相中具有很高的溶解度,硅原子通过固-液界面溶解在 Si<sub>2</sub>Ni 液相中,当硅原子达到过饱和时从中析出,并形成一个液-固界面,导致了硅纳米线一维方向的生长(图 4.4)。

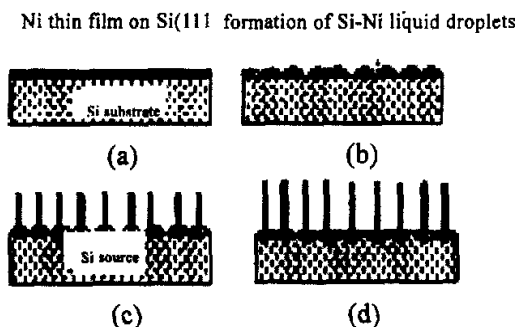


图 4.4 硅纳米线 SLS 生长示意图: (a) Ni 沉积于 Si(111) 衬底上;  
(b) Si-Ni 共熔液滴的形成; (c) Si 原子通过 S-L 表面扩散;  
(d) 硅纳米线的最终形态<sup>[63]</sup>

#### 4.1.4 模板法硅纳米管的生长机理

在采用纳米沟道氧化铝(NCA)为模板,化学气相沉积(CVD)过程制备一维空心的硅纳米管过程中,首先要求纳米沟道两端处于开口状态,再将纳米金粒子沉积在 NCA 沟道的壁上,当硅烷分解而得的硅原子以较慢的速度通过 NCA 沟道时,一部分硅原子对称地沉积在了沟道壁上,其余硅原子通过沟道另一端。硅原子沉积过程中在沉积有金团簇的地方与纳米金颗粒发生了 VLS 反应形成合金小滴液,导致了晶体硅的催化生长,同时在没有沉积金团簇的地方形成了无定型硅。由于

沟道的两端开口，在沟道壁上沉积的硅原子是有限的，因此硅原子只是在 NCA 沟道壁上沉积薄薄一层整个沟道内不会出现全部的阻塞，剔除 NCA 沟道后，硅原子的堆积结构就形成空心管结构(如图 4.5 所示)，因此催化剂可能对于在 NCA 沟道内形成硅纳米管不是必须的，但是在低温下形成硅晶体方面金催化剂起到了决定性作用。



图 4.5 氧化铝模板制备硅纳米管的生长原理图

由于 ZnS 晶体闪锌矿结构晶格常数与硅的金刚石结构的晶格常数十分接近 ( $a_{ZnS}=0.5431\text{nm}$ ,  $a_{Si}=0.5420\text{nm}$ )，研究人员就是根据这原理，先合成 ZnS 纳米线，在 ZnS 纳米线的外表面结晶与其晶格常数接近的硅晶体，HCl 腐蚀掉 ZnS 纳米线后留下没有腐蚀的硅晶体变成空心的管结构。

## 4.2 水热法制备一维硅纳米材料的生长机理研究

Kuamar 等<sup>[57]</sup>人对硅原子成键的研究表明在特定的条件下硅原子将发生  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化的混合，有了  $sp^2$  杂化键的存在硅原子的堆积可以形成石墨层状结构，这是形成管结构的必要条件。借鉴水热法在制备一维的碳纳米管成功经验，我们设想采用高压反应釜为实验设备、去离子水为反应介质模拟高温高压条件，来满足硅原子堆积层结构所需聚合能。通过有效控制反应釜内成核、生长条件，不同状态下我们分别制备了硅纳米管、硅纳米线，实验结果成功地证明了我们上面想法的十分正确。

由于在水热法制备硅纳米管、碳化硅纳米管、硅纳米线的整个生长过程中，

我们都没有加入金属纳米粒子做反应的催化剂，因此，水热制备硅纳米管、碳化硅纳米管、硅纳米线的生长机理不同于传统的纳米材料的 VLS 生长机制。根据我们对实验过程中反应釜内温度、压力的控制以及形成硅纳米管/硅纳米线所需的不同压力条件，我们初步提出了硅纳米管/硅纳米线的生长机理(以 SiO 为起始原料)。

#### 4.2.1 水热条件下硅纳米管的生长机理

实验表明如果将反应釜内温度控制在 250℃、压力在 4.2MPa 附近控制升温速度(约 0.25℃/min)以满足成核条件要求，反应釜内温度、压力能够达到硅原子  $sp^2$  杂化的“特定条件”，此时硅原子将发生  $sp^2$  和  $sp^3$  的混合，硅原子中 3 个价电子成  $\sigma$  键而第四个价电子为悬空键，硅原子一个接一个形成硅原子链，并且由于悬空键的作用，硅原子链之间有范德华力的作用而呈现出石墨的层状结构(如图 4.6 a)，有对硅纳米管的理论研究表明如果硅能够首先形成层状结构，则此时硅的层状比碳的石墨层状更容易弯曲成管状<sup>[71]</sup>，硅原子链在各向同性的气相中将得到类似球状的结构，因此 Si-Si 链层很快就开始弯曲，但处在能量最小的亚稳态阻止了半球形结构的闭合，因此，这就是最初的硅纳米管晶核结构(图 4.6b 所示)，在此过程中要吸收大量的热量，因此反应釜内温度上升极为缓慢，从晶体成核的热力学来分析，晶体成核半径(在此也即是半球体的球半径)可以表示为：

$$r^* = (-2\gamma) / \Delta F_v \quad (4.4)$$

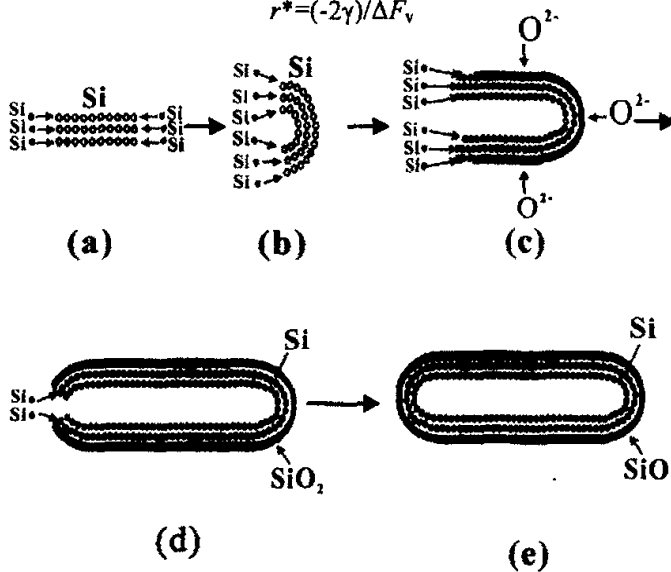


图 4.6 硅纳米管生长示意图:(a) 硅原子一个个连接并成层状;(b) 硅原子链开始弯曲成半球结构, 形成硅纳米管初始核;(c) 硅纳米管的生长过程, 外表面形成稳定的 SiO<sub>2</sub> 壳层 (d) 硅纳米管停止生长, 开口端开始封闭;(e) 最后生成的硅纳米管

$\gamma$  是冷凝物—气态物分界面的自由能,  $\Delta F_v$  是体材料单位体积自由能的变化,  $\Delta F_v$  可以表示为:

$$\Delta F_v = RT \ln(P_p/P_e) / V_m \quad (4.5)$$

$P_p$  是界面分压,  $P_e$  是成核位置的压力, 在实验中也就是反应釜内的压力,  $R$  是普适气体常量,  $T$  为反应釜内温度,  $V_m$  为摩尔体积。在周围高压条件下, 由于 SiO 分解后从分解点散射到成核位置的散射系数很小, 所以  $P_p$  值很小, 也可以看成是一常量, 因此,  $r^*$  主要受  $P_e$  的影响并且成对数反比, 当增大反应釜内压力时硅纳米管的内径将变小, 这与实验是相吻合的(成核条件控制在 250℃、4.2MPa, 生长条件为 6.8MPa 时硅纳米管的内径约 4nm, 成核条件控制在 260℃、4.5MPa, 生长条件为 8.0MPa 时硅纳米管的内径约 1nm)。

与此同时, 当反应釜处于保温阶段时, 由于搅拌器的搅拌作用, 硅纳米管初始核和硅原子的碰撞几率变大, 硅原子和初始核上的硅原子相链接, 硅纳米管不断长大, 并且氧原子(O)与外层硅原子成键以便填充其悬空键, 并且生成稳定 SiO<sub>2</sub> 鞘层, 无定型的 SiO<sub>2</sub> 鞘层的存在阻止了硅纳米线的横向生长(如图 4.6 c 所示)。当停止对反应釜加热时 Si-Si 键从亚稳态逐渐变化为稳定态, 硅纳米管在另一端开始慢慢地闭合(如图 4.6 d), 在常温常压下硅纳米管的生长过程也就停止, 在溶液中我们得到最后的实验产物——硅纳米管(如图 4.6 e)。对实验产物进行选区电子衍射及高分辨电镜测试, 得到硅纳米管的衍射光斑为(111)、(220)……与硅晶体结构相吻合, 并且其晶面间距为 0.31nm 也对应于 Si{111}面(如图 2.8)。

#### 4.2.2 水热条件下硅纳米线的生长机理

在从制备硅纳米管、硅纳米线实验中对硅纳米管、硅纳米线的成核及生长时反应釜内温度、压力控制关系, 我们认为当 SiO 分解后, 硅原子在 250℃、4.0MPa 附近成核时原子堆积像图 4.6(a)中所示能够堆积成层, 但是当反应釜内温度控制在稍高的 280℃, 并且压力控制在较大的值(6.0MPa)开始成核时, 如上面硅纳米管生长机理中分析的, 初始晶核在开始弯曲时受压力的影响将使弯曲半径变小, 我们认为当压力大到一定时候, 随着弯曲半径的持续缩小, 小到一定值时(至少 1nm 以下)弯曲的硅晶核将发生崩塌, 由于游离的 O 原子存在, 崩塌的硅晶核外表面和氧原子结合, 这就形成了一个硅氧化物 Si<sub>x</sub>O( $x > 1$ )(图 4.7(a)崩塌硅晶核和氧原子结合的 Si<sub>x</sub>O 基团), 该化合物具有高活化能和强结合能, 很容易和自由的硅原子结合成键, 这就是硅纳米线生长过程中起到类似催化剂作用的硅核, 同时 SiO 不断分解, 硅原子源源不断地吸附在初始晶核上, 而氧原子与外层硅原子成键以便填充其悬空键, 并且生成稳定的 SiO<sub>2</sub> 鞘层, SiO<sub>2</sub> 鞘层的存在阻止了硅纳米线的横向生长(如图 4.7 b 所示), 初始晶核堆积缺陷促使硅纳米线沿一维方向生长, 这就是

弯曲后崩塌的硅晶核转化为初始硅纳米线的形成过程，同时由于硅晶体中{111}面的表面能最低，在硅纳米线形成过程中为了使整个系统的自由能最低，硅原子沿{111}平面堆积，所以我们从高分辨图像中观察到硅纳米线晶面间距为 0.31nm，对应于硅的{111}面。

当对反应釜保温一段时间后，硅纳米线持续沿一维方向生长，当停止对反应釜加热后，一定温度下 SiO 停止分解，硅纳米线停止生长，并且氧原子和硅纳米线末端的硅原子成键(如图 4.7 c 所示)，当反应釜内温度降至常温常压时，反应釜内水溶液中得到漂浮着外表面包覆无定型氧化层、内核为晶体硅纳米线(如图 4.7 d 所示)。

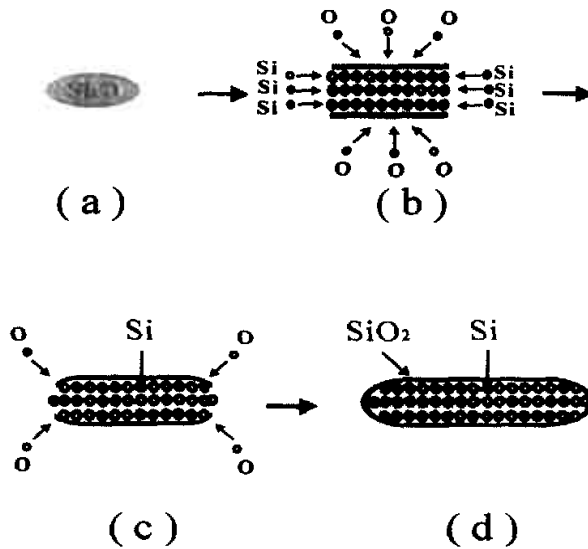
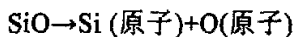


图 4.7 硅纳米线生长示意图：(a) SiO 分解后产生含硅的气相化合物 Si<sub>2</sub>O 即硅纳米线初始晶核；(b) 晶核不断吸收硅原子和氧原子并且通过相变分离出硅纳米线单晶硅核和氧化物壳层；(c) 反应釜停止加热时氧原子和硅纳米线开口端硅原子结合并停止生长；(d) 最后形成硅纳米线。

综合上面对硅纳米线、硅纳米管生长的分析我们认为在硅纳米管、硅纳米线的生长过程中游离的 O 原子存在是必须的，因为在晶体成核的初级阶段氧原子与初始硅晶核相作用，在硅晶核的外层形成一无定型的氧化层，该氧化层的存在阻止了初始硅晶核的横向生长，保证了其一维方向的长大。由于 SiO 的不稳定性，在温度不是特别高、压力不是特别大时很容易发生分解反应，反应釜内 SiO 发生分解：



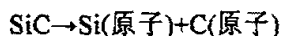
并在反应釜内产生游离态的氧原子，不稳定的 SiO 是超临界水热条件下制备



硅纳米管、硅纳米线的最佳起始原料。

### 4.2.3 水热条件下碳化硅纳米管生长机理

以 SiC 和 SiO<sub>2</sub> 为起始原料, 在 250℃、5.0MPa 附近控制成核的升温过程, 在 470℃、8.0MPa 时控制保温生长过程, 在第三章图 3.7 (e)XRD 图中可以看到在此条件下我们得到的产物是 SiC 纳米管, 晶面间距为 0.25nm, 对应 SiC {111} 面, SiC 纳米管的中间是中空的约 1~2nm, 晶体层约 2nm, 外面包覆一无定形层, 从 EDS 分析来看, 有一个明显的氧峰, 因此我们认为这一无定形层是硅氧层, 对比于硅纳米管的包覆的无定型氧化层, SiC 纳米管的氧化层较粗糙, 凸凹不平。从 XRD(图 3.7(e))图中可以看到有明显的石墨峰, 并且在实验产物的 TEM 图像中我们也看到了部分颗粒, 能谱显示为碳元素, 由此我们认为在相对较高温度压力条件下 SiC 有个分解过程:



这一点在仅以 SiC 为起始原料的实验中有过一样的过程。同时我们注意到仅以 SiC 为原料下只有 Si 的颗粒和 C 的颗粒生成, 而没有得到一维的硅纳米材料, 并且在仅以 SiO<sub>2</sub> 为起始原料的实验中, 实验结果仅是硅氧化物颗粒生成, 也没有硅一维纳米材料。因此我们认为以 SiC 和 SiO<sub>2</sub> 为起始原料时, SiC 首先分解, 同时分解的 Si 原子和 C 原子在一定温度压力再以金刚石结构堆积, 由于 C 的引入, 堆积的 SiC 能够石墨层化, 这就形成了类似于图 4.6(a)中的结晶层化过程, 同样由于这一状态的不稳定性, 层结构类似于图 4.6(b)很容易卷曲, 成为初始晶核, 但能量最小的亚稳态阻止了卷曲结构的闭合。以前超临界水热条件下对 SiO<sub>2</sub> 的研究表明 SiO<sub>2</sub> 在高温高压的水溶液中溶解度很小并且很稳定不易分解的<sup>[87]</sup>, 但在高温高压条件下 SiO<sub>2</sub> 发生气化成 SiO<sub>2</sub> 分子。气态的 SiO<sub>2</sub> 分子充满于反应釜内, 较长的距离分子间作用力表现为引力, 由于引力的作用, SiO<sub>2</sub> 分子吸附在初始晶核的外表面, SiO<sub>2</sub> 分子分子在晶核表面杂乱的吸、堆积, 阻止了 SiC 纳米管的横向生长(似于图 4.6(c)), 由于堆积的无序化, 在 SiC 纳米管的表面表现出凸凹不平的粗糙表面层, SiC 纳米管开始长大, 当反应釜停止升温, 反应釜内“飘流”的 SiO<sub>2</sub> 分子吸附在 SiC 纳米管的开口端, 体系从亚稳态转为稳定态, 最后就得到了实验产物——SiC 纳米管。同样由于 {111} 面面能最低, 为满足体系的系统能最低, 所以我们看到的 SiC 晶面簇晶面间距为 0.25nm, 对应于 SiC {111} 面。对比仅以 SiC 为起始原料和仅以 SiO<sub>2</sub> 为起始原料, 我们可以知道 SiO<sub>2</sub> 在 SiC 纳米管的生长过程中必须的, 只有吸附的 SiO<sub>2</sub> 分子限制了初始晶核的横向生长, 才能保证其一维的方向生长, 否则就成为颗粒结晶体。

在硅纳米管、碳化硅纳米管、硅纳米线的生长过程中, 由于磁力搅拌器的不

断搅拌,釜内温度比较均匀,外延面上硅晶体的生长速率相同,所以一旦硅原子成核并开始生长硅纳米管、硅纳米线的生长过程中不容易弯曲,同时由于水热法晶体生长在相对较低的热应力条件下,所以我们观测到的硅纳米管、碳化硅纳米管、硅纳米线的 TEM 图像中硅纳米线呈笔直的线状而不同于其它方法制备的硅纳米线出现的弯曲现象,这就减少了因硅纳米线弯曲而带来的层错、孪晶、微孪晶等晶体缺陷。

### 4.3 水热条件下一维硅纳米材料生长热力学

硅纳米线的成核、生长过程是一个非平衡态过程,在此过程中涉及体系原子分解、吸附过程,体系的热量输运过程以及生长界面结构形态和稳定性等问题,为此我们逐一做根据热力学定律作简单的讨论:

SiO 分解的硅原子在高压反应釜内作随机布朗运动,在很短的距离范围内由于范德华力作用硅原子相互吸引,同时由于搅拌器的不停作用,有硅晶核存在条件下,游离的硅是很容易在晶核表面吸附的。

根据热力学法则,硅晶核形成过程中由于相变作用使物质体系的吉布斯自由能(G)随之降低,在气体-晶体两相平衡体系中,两相平衡温度  $T_1$ ,相应饱和蒸汽压  $P_1$ ,当气相的蒸汽压  $P_2$  大于  $P_1$  时,此时蒸汽处于亚稳态,蒸汽有凝固的趋势, $P_2$  为过饱和蒸汽的蒸汽压。

吉布斯自由能(G)微分形式可表示为:

$$dG = -SdT + VdP \quad (4.6)$$

S 为体系的熵, V 为体系的体积。

若成核稳定保持恒定,

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} RT_1 \frac{dP}{P} = RT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (R \text{ 为气体常数}) \quad (4.7)$$

因此,  $\Delta G$  为一摩尔的蒸汽在温度( $T_1$ )转变成晶体时体系吉布斯自由能降低数量,结晶时分界面压力减小,因而过饱和的 SiO 进一步分解,以保持反应釜内压力保持恒定,在实验过程中明显可以观察到这一过程中反应釜内压力不上升。

此外,吉布斯自由能变化可以看成两相组成:一是体系的体自由能的减少,另一个是新相形成,表面自由能的增加<sup>[90]</sup>。因此在亚稳态形成一个半径  $r$  的球形晶核所引起的吉布斯自由能改变可以表示为:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{\Omega} \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma_{sf} \quad (4.8)$$

$\Delta g_v$  亚稳态中单个原子转化成晶相中单个原子所引起吉布斯自由能的降低, $\Omega$  表示晶体相中单个原子的体积,  $r$  是晶核球体积,  $\gamma_{sf}$  比表面自由能。

(4.8)式对  $r$  求导,可以得到临界球形晶核的半径为

$$r_c = \frac{2\gamma_{sl}\Omega}{\Delta g_v} \quad (4.9)$$

将(4.9)式代入(4.8)中得:

$$\Delta G = 1/3(4\pi r_c \gamma_{sl})$$

因此,当  $r < r_c$  时晶核趋于收缩,以致消失,不能长大,因为这类的晶核生长会引起体系自由能的升高,只有当半径超过临界值  $r_c$  的晶核( $r > r_c$ )才能长大,并引起体系自由能的减小。这就是我们在 TEM 下可以看到有硅纳米线生成时同时有很多很小粒径的结晶颗粒,但这些颗粒没有形成硅纳米管、硅纳米线(如图 2.10(d)中箭头所指)。

## 结 论

本文对一维硅纳米材料的制备进行了研究,在此基础上对其生长机理进行初步的探讨,研究了水热条件下影响一维硅纳米材料生长的温度因素、压力因素。主要结论如下:

(1) 采用水热法以高压反应釜为实验设备、去离子水为反应介质,加入合适的反应原料,通过控制反应釜内压力及晶体成核的温度能够制备一维硅纳米材料——硅纳米线与硅纳米管。以 SiO 为原料,控制升温过程中在 253℃、4.0MPa 附近成核,生长温度控制在 470℃,压力 6.8MPa 附近时得到的是管径、直径都相对大些的硅纳米管;控制升温过程中在 260℃、4.5MPa 成核,生长温度控制在 470℃,压力 8.0MPa 附近时反应釜内得到管径、直径都相对较小的硅纳米管,控制升温过程中在 280℃、6.0MPa 成核,生长温度控制在 470℃,压力 11.9MPa 时反应釜内得到的是硅纳米线,生长条件控制在 470℃、压力约 19.0MPa 没有一维硅纳米材料生成。

(2) 以硅粉为原料,在 470℃ 温度、压力为 8.1MPa 时保温 2 小时得到枝蔓状纳米材料,但结晶效果不够好,在 470℃ 温度、压力为 9.7MPa 生长条件下得到的是硅的纳米粒子链状物,并且该纳米粒子链具有较好的结晶效果。

(3) 仅以 SiC 粉末为起始材料,反应釜升温过程中有一个成核过程,但最后没有一维硅纳米材料的生成,但是以 SiC 和 SiO<sub>2</sub> 的混合粉末为起始材料控制成核过程,于 470℃ 温度、压力为 8.0MPa 时保温 2 小时得到了 SiC 纳米管,并且引入 SiO<sub>2</sub> 是必须的。

(4) 水热法在制备硅纳米管的过程中,硅纳米管成核时,硅纳米管的管径随反应釜内压力增大而减小。

(5) 通过分析原料对一维硅纳米材料的制备可知氧在硅纳米线、硅纳米管生长过程中有效地限制了硅纳米线、硅纳米管沿横向生长,保证了其一维方向生长, SiO 是水热法制备一维硅纳米材料的最佳材料。

(6) 对水热法制备硅纳米线、硅纳米管生长机理研究,我们认为 SiO 分解后硅原子堆积的初始阶段,如果控制反应釜内温度、压力在 250℃, 4.2MPa 附近,此时硅原子之间满足 sp<sup>2</sup> 杂化的条件,硅原子有 sp<sup>2</sup> 与 sp<sup>3</sup> 的混合,初始硅核可以形成层状结构,硅的层状结构不稳定,很容易弯曲,最后得到一维空心结构即硅纳米管,当成核压力持续增大时,弯曲半径持续缩小,最后导致弯曲的初始晶核会崩塌,由于游离态氧的作用,崩塌的初始晶核形成硅氧化物 Si<sub>x</sub>O(x>1)基团,该氧化物基团不断吸收硅原子,到达到过饱和状态时,硅原子沿一维方向析出,最后生长成硅纳米线。

## 参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354(12): 56-58
- [2] Morales A M, Lieber C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires[J]. *Science*, 1998, 279(534):208-211.
- [3] Zhang Y F, Tang Y H, Wang N, et al. Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(15):1835-1837.
- [4] Tang Y H, Zhang Y F, Wang N, et al. Morphology of Si nanowires synthesized by high temperature laser ablation. *J Appl Phys*, 1999, 85(11):7981-7983
- [5] Liu H I, Maluf N I, Pease R F W. Oxidation of sub-50 nm Si columns for light emission study[J]. *J Vac Sci Technol B*, 1992, 10(6):2846-2850.
- [6] Namatsu H, Horiguchi S, Nagase M, et al. Fabrication of one-dimensional nanowire structures utilizing crystallographic orientation in silicon and their conductance characteristics[J]. *J Vac Sci Technol B*, 1997, 15(5):1688-1696.
- [7] Wada Y, Kure T, Yoshimura T, et al. Polycrystalline silicon "slit nanowire" for possible quantum devices[J]. *J Vac Sci Technol B*, 1994, 12(1):48-53.
- [8] Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, et al. Si nanowires grown from silicon oxide. *Chem Phys Lett*, 1999, 299(2): 237-242
- [9] Fan X H, Xu L, Li C P, et al. Effects of ambient pressure on silicon nanowire growth. *Chem Phys Lett*, 2001, 334(4):229-232
- [10] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, et al. Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires. *Science*, 2000, 287(5457): 1471-1473
- [11] Zhang Y J, Zhang Q, Wang N L, et al. Synthesis of thin Si whiskers nanowire using SiCl<sub>4</sub>. *Crystal Growth*, 2001, 226(2):185-191
- [12] Tang Y H, Zhang Y F, Wang N, et al. Si nanowires synthesized from silicon monoxide by laser ablation[J]. *J Vac Sci Technol B*, 2001, 19(1):317-319.
- [13] Zhang Y F, Tang Y H, Peng H Y, et al. Diameter modification of silicon nanowires by ambient. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(15): 1842-1844.
- [14] Yu D P, Lee C S, Bello I, et al. Synthesis of nano-scale silicon wires by excimer laser ablation at high temperature[J]. *Solid State Commun*, 1998, 105(6):403-407.
- [15] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354(6348):56-58
- [16] 裴立宅, 唐元洪. 硅纳米线的制备与生长机理. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(6):922-928

- [17] Zhang Y L, Guo Y G, Sun D T. Research progress of nanowires: preparation and growth mechanism[J]. Mater Sci Eng, 2001, 19(3):131-136.
- [18] Zeng X B, Xu Y Y, Zhang S B, et al. Silicon nanowires grown on a pre-annealed Si substrate[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 247(1):13-16.
- [19] Zhang Y F, Tang Y H, Lam C, et al. Bulk-quantity Si nanowires synthesized by SiO sublimation[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 212(1):115-118.
- [20] KokKeong L, Joan M R. Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 254(1):14-22.
- [21] Yu D P, Xing Y J, Hang Q L, et al. Controlled growth of oriented amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid(SLS) mechanism[J]. Physica E, 2001, 9(12):305-309.
- [22] 元如林,施尔畏,夏长泰等. 水热条件下钛酸钡晶粒生长基元模型研究.物理学报, 1996, 45(12): 2082-2890
- [23] 施尔畏,夏长泰,王步国.水热法的应用与发展.无机材料学报,1996,11(2): 193-206
- [24] Calderon M J M, Swamy S S, Fujino T, et al. Carbon nanocells and nanotubes grown in hydrothermal fluids. Chem Phys Lett, 2000, 329(4): 317-322
- [25] Duesberg G S, Graupner R, Downes P, et al., Hydrothermal functionalisation of single-walled carbon nanotubes. Synthetic Metals, 2004, 142(2): 263-366
- [26] 裴立宅, 唐元洪, 陈扬文等.硅纳米线的表征、性能及应用.功能材料, 2004, 35(6): 2830-2835
- [27] Lafferty J M. Vacuum Arc Theory and Application. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980:
- [28] Tang Y H, Sun X H, AuF C K, et al. Microstructure and field-emission characteristics of boron-doped Si nanoparticle chains. Appl Phys Lett, 2001,79(11):1673-1675
- [29] Cui Y, Duan X F, Hu J T, et al. Doping and electrical transport in silicon nanowires. Phys Chem B, 2000, 104(22): 5213-5216
- [30] Baumer A, Stutzmann M, Brandt M S, et al. Paramagnetic defects of silicon nanowires. Appl Phys Lett, 2004, 85(6):943-945
- [31] Li D Y, Wu Y Y, Shi L, et al. Thermal conductivity of individual silicon nanowires[J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(14):2934-2936.
- [32] Feng S Q, Yu D P, Zhang H Z, et al. The growth mechanism of silicon nanowires and their quantum confinement effect[J]. J Cryst Growth, 2000, 209(3):513-517.

- [33] Tang Y H, Zhang Y F, Lee C S, et al. A simple route to annihilate defects in silicon nanowires. *Chem Phys Lett*, 2000, 328(4): 346-349
- [34] Ma D D D, Lee C S, Au F C K, et al. Small-Diameter Silicon Nanowire Surfaces. *Science*, 2003,299(5414): 1874-1877
- [35] Niu J J, Sha J, Wang Y W, et al. Crystallization and disappearance of defects of the annealed silicon nanowires. *Microelectronic Engineering*, 2003, 66(1): 65-69
- [36] Au F C K, Wong W, Tang Y H, et al. Electron field emission from silicon nanowires. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(12): 1700-1703
- [37] Wang N, Thang Y H, Zhang Y F, et al. Transmission electron microscopy evidence of the defect structure in Si nanowires synthesized by laser ablation. *Chem Phys Lett*, 1998, 283(5): 268-372
- [38] He J Z, Xu J B, Xie Z, et al. Sample refinement and manipulation of silicon nanowires A setp towards single wire characterization. *Materials Characterizatn*, 2002, 48(3):177-181
- [39] He J Z, Xu J B, Xie Z, et al. Dispersion refinement and manipulation of single silicon nanowires. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(10): 1812-1814
- [40] Wu C C, Wu C I, Strum J C, Kahn A. Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices. *Appl Phys Lett*,1997, 70(11): 1348-1351
- [41] Niino H, Yabe A. Surface modification and metallization of fluorocarbon polymers by excimer laser processing. *Appl Phys Lett*, 1993, 63(25): 3527-3530
- [42] Li C P, Sun X H, Wang N B, et al. Silicon Nanowires Wrapped with Au Film. *J Phy Chem B*, 2002, 106(5):6980-6984
- [43] Sun X H, Samnyaiken R, Naftel S J, Tang Y H, et al. Ag nanostructures on a silicon nanowire template: preparation and X-ray absorption fine structure study at the Si K-edge and Ag L<sub>3,2</sub>-edge. *Chem Mater*, 2002, 14(2): 2519-2526
- [44] Sun X H, Peng Y H, Tang Y H, et al. Surface reactivity of Si nanowires. *J Appl Phys*, 2001, 89(11): 6396-6400
- [45] Huang Y, Duan X F, Cui Y, et al. Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks. *Science*, 2001, 294(5545): 1313-1317
- [46] Cui Y, Wei Q Q, Park H K, et al. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science*, 2001, 293(5533): 1289-1292
- [47] Zhou X T, Hu J Q, Li C P, et al. Silicon nanowires as chemical sensors[J]. *Chem*

- Phys Lett, 2003, 369(2):220-224.
- [48] Yu J Y, Chung SW, Heath J R, et al. Silicon Nanowires Preparation Device Fabrication and Transport Properties. *J Phys Chem B*, 2000, 104(50): 11864-11870
- [49] Cui Y, Zhong Z H, Wang D L, et al. High performance silicon nanowire field effect transistors[J]. *Nano Lett*, 2003, 3(2):149-152.
- [50] Stone N J, Ahmed H. Single-electron detector and counter[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(5):744-746.
- [51] Stone N J, Ahmed H. Silicon single electron memory cell[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(15):2134-2136
- [52] Altebaeumer T, Ahmed H. Silicon nanowires and their application in bidirectional electron pumps[J]. *Microelectronic Engineering*, 2001, 57(12):1029-1033.
- [53] Tilke A, Blick R H, Lorenz H, et al. Single electron in highly doped silicon nanowires in a dual gate configuration [J]. *J Appl Phys*, 2001, 89(12): 8159-8162.
- [54] Whang D, Jin S, Wu Y, et al. Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems[J]. *Nano Lett*, 2003, 3(9):1255-1259.
- [55] Zhang R Q, Lee S T, Law C K, et al. Silicon nanotubes: Why not? [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 364(2):251-258.
- [56] Zhang M, Kan Y H, Zang Q J, et al. Why silicon nanotubes stably exist in armchair structure? [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 379(1): 81-86.
- [57] Kuamar V. Predictions of novel nanostructures of silicon by metal encapsulation. *Computational Materials Science*, 2004, 30(4): 260-268
- [58] Fagan S B, Mota R, Baierle R J, et al. Stability investigation and thermal behavior of a hypothetical silicon nanotube [J]. *J Mol Struct*, 2001, 539(1):101-106
- [59] Sha J, Niu J J, Ma X Y, et al. Silicon nanotubes [J]. *Adv Mater*, 2002, 14(17):1219-1221.
- [60] Jeong S Y, Kim J Y, Yang H D, et al. Synthesis of silicon nanotubes on porous alumina using molecular beam epitaxy [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(14):1172-1176.
- [61] Hu J J, Bando Y S, Liu Z W, et al. Synthesis of crystalline silicon tubular nanostructures with ZnS nanowires as removable templates [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(1):63-66
- [62] Zhou G W, Zhang Z, Bai Z G, et al. Transmission electron microscopy study of Si nanowire. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(5):677-679.
- [63] Wang J C, Zhan C Z, Li F G. The synthesis of silica nanowires arrays. *Solid State Communications*, 2003, 125(11):629-931



- [64] Zhang Y F, Fan X H, Xue L, et al. Morphology and growth mechanism study of self-assembled silicon nanowires synthesized by thermal evaporation. *Chem Phys Lett*, 2001, 337(1):18-24.
- [65] Cai Q, Yang J S, Fu Y, et al. STM and LEED observations of erbium silicide nanostructures grows on Si surfaces atomic-scale understandings. *Applied Surface science*, 2002, 190(12):157-160
- [66] He J Z, Xu J B, Xie Z, et al. Sample refinement and manipulation of silicon nanowires A setp towards single wire characterization. *Materials Characterizatn*, 2002, 48(12):177-181
- [67] Wang Z Y, Coffey J L. Erbium surface -enriched silicon nanowires. *Nano Lett*, 2002, 2(11):1303-1305
- [68] Fujii H, Matsukawa T, Kanemaru S, et al. Characterization of electrical conduction in silicon nanowire by scanning Maxwell-stress microscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(17):2560-2562.
- [69] Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, et al. Transmission electron microscopy evidence of defect structure in Si nanowires synthesized by laser ablation[J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 283(3):368-372.
- [70] Li C P, Sun X H, Wong N B, et al. Ultrafine and uniform silicon nanowires grown with zeolites[J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 365(1):22-26.
- [71] Yang Y H, Wu S J, Chiu H S, et al. Catalytic growth of silicon nanowires assisted by laser ablation[J]. *J Phys Chem B*, 2004,108(6):846-852.
- [72] Jifa Qi. Optical spectroscopy of silicon nanowires[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 372(4):763-766
- [73] Tang Y H, Sham T K, Jurgensen A, et al. Phosphorus-doped silicon nanowires studied by near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(20):3709-3711.
- [74] Shi W S, Peng H Y, Xu L, et al. Coaxial three-layer nanocables synthesized by combining laser ablation and thermal evaporation[J]. *Adv Mater*, 2000, 12(24):1927-1930.
- [75] Sun X H, Peng H Y, Tang Y H, et al. Surface reactivity of Si nanowires[J]. *J Appl Phys*, 2001, 89(11):6396-6399.
- [76] Sun X H, Tang Y H, Zhang P, et al. X-ray absorption fine structure and electron energy loss spectroscopy study of silicon nanowires at the Si  $L_{3,2}$  edge[J]. *J Appl Phys*, 2001, 90(12):6379-6383.
- [77] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学. 北京: 科学出版社, 1999:

- [78] Laudise R A. The growth of single crystals. New York: Prentice-hall, 1970:
- [79] Yu D P, Huang Q L, et al. Amorphous silica nanowires: Intensive blue light emitters[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(21):3076-3078
- [80] Zhang Y F, Tang Y H, Lee C S, et al. Laser ablation behavior of a granulated Si target[J]. J Mater Sci Lett, 1999, 18(3):123-125.
- [81] Wang N, Zhang Y F, Tang Y H, et al. SiO<sub>2</sub> enhanced synthesis of Si nanowires by laser ablation. Appl Phys Lett, 1998, 73(26):3902-3904
- [82] Zhang Y F, Tang Y H, Wang N, et al. One-dimensional growth mechanism of crystalline silicon nanowires[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 197(1):136-140.
- [83] Wu Y, Cui Y, Huynh L. Controlled growth and structures of molecular scale silicon nanowires. Nano Lett, 2004, 4(3):433-436.
- [84] Schmidt V, Senz S, Gosels U, et al. Diameter dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires. Nano Lett, 2005, 5(5):931-935.
- [85] Fagan S B, Mota R, Baierle R J, et al. Stability investigation and thermal behavior of a hypothetical silicon nanotube. Theo Chem, 2001,539(1):101-106
- [86] Fagan S B, Baierle R J, Mota R. Ab initio calculation for a hypothetical material silicon nanotubes. Phys Rev B, 2000, 61(15): 9994-9996
- [87] Seifert G, Kohler T, Urbassek H M, et al. Tubular structures of silicon. Phys Rev B, 2001,63(2): 1934061-1934063

## 致 谢

首先感谢我的导师唐元洪教授。从文献的查阅、整理，实验的选题、开展、完成，到论文的撰写、投稿，唐老师都倾注了大量的心血，唐教授无私地用自己渊博的学识、孜孜不倦的严谨治学态度和学术上的敏锐洞察力，教会了我进行科学研究以及设计开发应用系统的方法与途径，他对工作一丝不苟、兢兢业业的敬业，正是在他的谆谆教导和亲切关怀下，我顺利的完成了我的研究工作，通过两年多的学习，我的解决科研的能力得以提高。在这里我由衷的向唐元洪教授致以我诚挚的敬意和衷心的感谢。

感谢材料科学与工程学院的所有老师在我研究生学习中的悉心教导及传授给我宝贵的知识，这些都让我受益匪浅。特别感谢裴立宅博士，裴博士刻苦钻研、无私奉献于科学研究精神、任劳任怨的工作态度是我以后工作、学习的榜样。

感谢湖大材料测试中心赵新奇、李绍禄，湖大生物化学传感实验室崔卉老师对我们样品进行耐心、细致地测试。

感谢张勇、林良武、郭池、朱力兵、刘富生、李小祥、袁媛、谭艳等师兄弟对我实验工作的大力协助。

最后还要感谢我亲爱的家人和朋友，是他们给我的关心和照顾，使我能全心全意的投入到研究工作中去，顺利的完成我的学业，在这里我向所有关心我的人表示最衷心的感谢。

## 附录 A 攻读硕士期间发表论文目录及专利

发表论文:

- [1] **Chen Y W**, Tang Y H, Pei L Z, et al. Self-assembled silicon nanotubes grown from SiO<sub>2</sub>, *Adv. Mater.*, (SCI, EI) 2005, 17:564~567
- [2] Tang Y H, Pei L Z, **Chen Y W**, et al. Self-assembled silicon nanotubes under supercritically hydrothermal conditions. *Phys. Rev. Lett.* (SCI, EI) 2005, 95:116102-1~112106-4.
- [3] **Chen Y W**, Tang Y H, Pei L Z, et al. Silicon nanochains preparation by hydrothermal method. (will be contributed)
- [4] 陈扬文, 唐元洪, 裴立宅. 硅纳米线制成的纳米传感器. *传感器技术(核心期刊)*, 2004, 23(12): 1~3
- [5] 陈扬文, 唐元洪, 裴立宅. 硅纳米线用于纳米器件前的准备工序. *电子器件(EI)*, 2005, 28(3):470~474
- [6] 陈扬文, 唐元洪, 裴立宅等. 硅纳米线的表面改性. *化学通报(核心期刊)*, 已录用待发表
- [7] 陈扬文, 唐元洪, 裴立宅等. 水热法合成硅纳米线. *中国科学 E(SCI, EI)*(已通过初审)
- [8] 裴立宅, 唐元洪, 陈扬文等. 硅纳米线纳米电子器件及其制备技术 [J]. *电子元件与材料(核心期刊)*, 2004, 23(10): 44~47
- [9] 裴立宅, 唐元洪, 陈扬文等. 掺杂硅纳米线的研究进展 [J]. *功能材料与器件学报(核心期刊)*, 2004, 12, 10(4): 399~406

专利:

- [1] 唐元洪, 裴立宅, 陈扬文, 郭池. 水热法制备自组生长的硅纳米管及硅纳米线的方法 [P]. 中国. 专利申请号: 200410063033.7, 申请日期: 2004-07-06, 发明专利公报, 21(4), 公布号: CN 1569628A, 公布日期: 2005-01-26  
Y. H. Tang, L. Z. Pei, Y. W. Chen, C. Guo. Preparation of self-assembled silicon nanotubes and silicon nanowires by hydrothermal method [P]. China. Patent application number: 200410063033.7, application date: 2004-07-06
- [2] Y. H. Tang, L. Z. Pei, Y. W. Chen, C. Guo. Preparation of self-assembled silicon nanotubes by hydrothermal method [P]. PCT, application date: 2005-04-26  
唐元洪, 裴立宅, 陈扬文, 郭池. 水热法制备自组生长的硅纳米管的方法 [P]. PCT(国际专利), 申请日期: 2005-04-26