

自组生长的硅纳米管的稳定性研究*

唐元洪[†] 裴立宅 陈扬文 郭池

(湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410082)

摘要 文章作者的研究小组在世界上首次合成自组生长的硅纳米管(SiNTs)后,对它的稳定性研究又获得进展.采用5wt%的HF酸对自组生长的硅纳米管的稳定性进行了研究,研究表明HF酸可以去除硅纳米管的氧化物外层,只剩下晶体硅纳米管,说明所得到的硅纳米管是一种稳定结构,因而使其应用研究开发成为可能.研究表明,硅纳米管的稳定性与其生长形成过程密切相关.

关键词 自组生长的硅纳米管,稳定性,腐蚀,生长机理

Research on the stability of the self-assembled silicon nanotubes

TANG Yuan-Hong[†] PEI Li-Zhai CHEN Yang-Wen GUO Chi

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

Abstract We report the first successful synthesis of self-assembled silicon nanotubes (SiNTs). The stability of these nanotubes was studied by etching with 5 wt% HF acid. It was found that the silicon oxide outer layer was removed by HF acid leaving behind pure crystalline silicon nanotubes, showing that the self-assembled silicon nanotubes are stable and thus opening up possibilities for research into applications of the silicon nanotubes. The results show that the stability of silicon nanotubes is closely related to their formation and growth process.

Keywords self-assembled silicon nanotubes (SiNTs), stability, etching, growth mechanism

自从成功合成碳纳米管^[1]后,一维纳米材料成了基础和应用研究的热点.硅是间接带隙半导体,带隙窄,不适合光电器件的应用,因此硅在制备纳米器件时存在局限性,而多孔硅、硅纳米线的研究表明硅纳米材料可能在将来的纳米电子器件中具有很大的应用潜力^[2].由于硅和碳的 π 键结合能力不同,引起了其化学性质的不同.碳的s轨道与p轨道的能量差是硅的近两倍,所以硅是 sp^3 杂化.碳较大的杂化能量说明其p轨道较活跃,所以碳具有较稳定的 sp 、 sp^2 及 sp^3 杂化.由于硅原子间距大于碳原子间距,硅的 π 键结合能力减少了一个数量级,导致了硅的 π 键结合能力远远低于碳的 π 键结合能力,所以碳容易形成石墨管状结构,而硅易于形成实心线状结构.因此目前对硅一维纳米材料研究限于纳米硅线方面,而对于纳米硅管的研究主要局限于理论研究.对硅纳米管进行理论研究表明,在合适的条件下,硅纳米管可以稳定存在^[2].2002年以来,科学家用不同的模板,如氧化铝及可移动的ZnS/Si核壳纳

米线为模板,采用模板法合成了硅纳米管^[3-5],但合成过程用了金属催化剂,同时,硅纳米管是由硅原子在模板内进行无序堆积形成的,无法体现硅纳米管的真实特性.

国际上的纳米科学家们,也包括笔者多年来曾用激光烧蚀法、热蒸发及化学气相沉积等方法来制备硅一维纳米材料,希望能制备出硅的管状结构,但只是得到了硅纳米线及其他纳米结构,而未能得到硅纳米管^[6].近年来水热法成功制备出碳纳米管等一维纳米材料,表明水热法在制备一维纳米材料方面具有极大的应用潜力^[7,8].近来我们采用水热生长法,首次合成了自组生长的硅纳米管^[9].所谓自组生长就是说完全是在气氛中原子、分子等结构单元在平衡条件下自发地结合成热力学上稳定、结构

* 国家高等学校博士点基金(批准号:20040532014)及教育部新世纪优秀人才基金资助项目

2005-09-23收到初稿,2005-11-16修回

[†] 通讯联系人. Email: yhtang@hnu.cn

上确定及性能优异的聚集体体系,完全可以体现它的真实特性.这使我们相信,制备硅纳米管与制备硅纳米线的不同之处在于还需要一定的压力,如控制温度的升温速率,在 470°C 、控制压力为 $6\text{--}8\text{MPa}$ 时可获得自组生长的硅纳米管.

通过透射电子显微镜(TEM)观察到了有大量纳米管状结构生成,从图中基本上没有观察到其他产物.大多数纳米管呈直线状且表面较光滑干净,其外部直径一般小于 20nm ,平均约 15nm ,长度达上百纳米,甚至可达微米级.内孔直径通常小于 5nm ,有一定的直径分布,但范围较窄,所得硅纳米管的生长端为闭合结构.图1为自组生长的硅纳米管的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像.从图中可以看出硅纳米管内孔直径及外部直径分别约 3.5nm 和 18nm ,由三个部分组成:管中间为约 3.5nm 的管内孔,管外层为 $2\text{--}3\text{nm}$ 的无定形二氧化硅外层,在内孔与无定形二氧化硅外层中间为约 5nm 的硅壁层.经测量计算可知管壁层的晶面间距为 0.31nm ,正好与硅 $\{111\}$ 面相吻合.硅壁中晶体硅的生长方向沿纳米管的轴向,从图中可以发现管生长顶部的晶体生长方向出现了偏移.图中白色箭头为硅纳米管生长端中的缺陷,研究表明晶体生长沿表面能低的生长方向,由于缺陷的表面能低,所以我们认为缺陷的存在引起了硅纳米管生长端生长方向的偏移.我们采用 $5\text{wt}\%$ 的HF酸对所制得的自组生长的硅纳米管进行腐蚀处理,以此对自组生长的硅纳米管的稳定性进行了研究,同时提出了超临界水热条件下硅纳米管的Si-H自组生长模型对自组生长的硅纳米管的生长机理进行了较详细的研究,论文已在近期的Phys. Rev. Lett.上发表^[10].

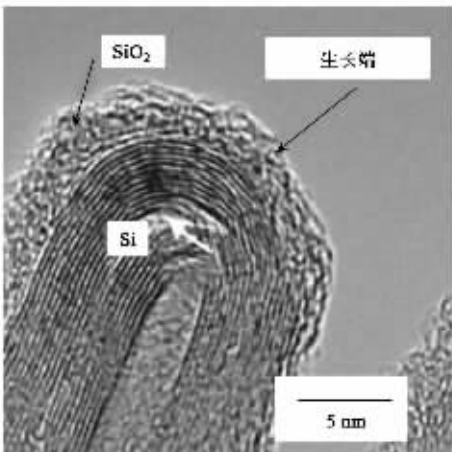


图1 自组生长的硅纳米管的HRTEM图像

采用 $5\text{wt}\%$ 的HF酸对自组生长的硅纳米管进

行腐蚀处理可以对硅纳米管的稳定性进行研究.采用 $5\text{wt}\%$ 的HF酸对自组生长的硅纳米管腐蚀处理了不同时间,如 5min 、 15min 及 30min ,随着腐蚀时间的延长,硅纳米管的二氧化硅外层可以被逐渐腐蚀掉,但是保留了纯晶体硅纳米管.图2为HF酸腐蚀 30min 后所得到的硅纳米管的HRTEM图像.从图像中可以看出管外层几乎不存在无定形二氧化硅,只剩下了纯晶体硅纳米管,表明所得到的硅纳米管是一种稳定的纳米结构.

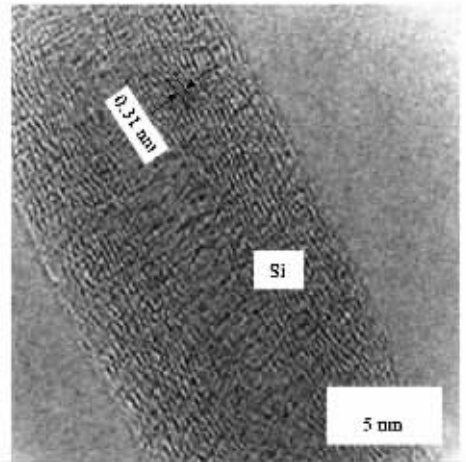


图2 $5\text{wt}\%$ 的HF酸腐蚀 30min 后自组生长的硅纳米管的HRTEM图像

这种硅纳米管的稳定性与其生长形成过程密切相关.大家知道水热体系是一种复杂的反应体系,在超临界水热条件下不同材料的化学反应很复杂,所以目前硅纳米管的生长机理还不是十分清楚.根据硅纳米管的HRTEM图像及其他研究者对于硅纳米管的理论研究结果,我们提出了硅纳米管的Si-H自组生长模型初步解释了自组生长的硅纳米管的形成与生长.对假设的硅纳米管模型进行基于B3LYP/6-31G(d)的密度泛函理论计算表明,必须对硅纳米管外表面的悬挂键进行氢饱和处理才能保证初始的硅纳米管处于稳定状态,否则硅纳米管会变形并最终坍塌形成不规则形状的硅纳米线^[11].同时有研究表明,水蒸气在超临界水热条件下可以大量电离为 H^+ 和 OH^- ^[12],因此,我们认为对硅纳米管外层的悬挂键进行饱和的 H^+ 处理在硅纳米管的形成与生长过程中具有极其重要的作用.当硅原子为 sp^2 及 sp^3 键杂化并且 sp^2 与 sp^3 的比率越高时,硅纳米管存在的可能性越大,可以形成多壁结构的硅纳米管^[13].Kumar等^[14]的研究也表明在一定条件下Si原子中存在混合的 $\text{sp}^2\text{--}\text{sp}^3$ 杂化键.因此,我们认为一定条件下的高温高压超临界水热状态可能是导致硅原

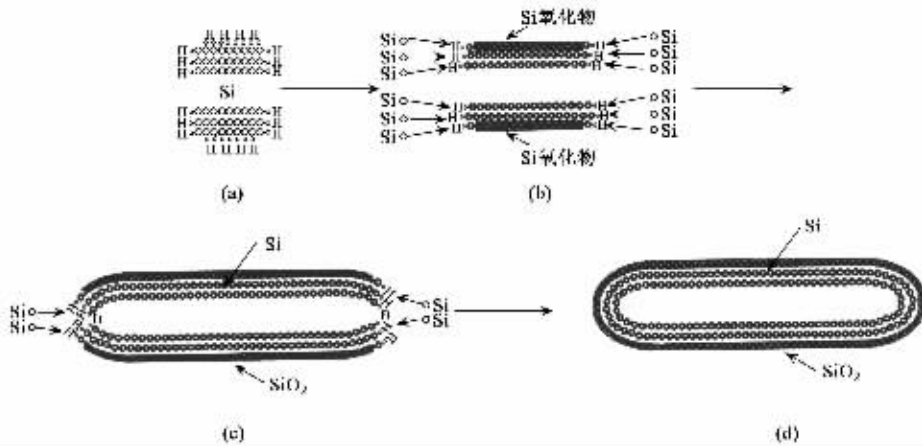


图3 硅纳米管的自组生长模型示意图

子从 sp^3 杂化转变为 sp^2 杂化的特殊条件. 图3为提出的硅纳米管的自组生长模型示意图, 图中的氢用于稳定硅纳米管管状结构. 虽然理论研究表明硅纳米管中每个硅原子的内聚能比体硅中硅原子的内聚能要高得多, 但是当硅原子变为易于形成层状结构的 sp^2 杂化时, 形成管状结构的每个硅原子的弹性能是很低的, 容易形成纳米管. 在高压超临界水热条件下二氧化硅发生歧化反应会有硅原子生成, 随着温度及压力的增长出现了核化过程, 我们认为可能由于形成 SiNT—Si—H 自组生长模型的条件出现, 所以通过核化过程形成了初始的硅管状结构 [图3(a)]. 在反应釜上附带的磁力旋转搅拌器的持续搅拌下, 初始硅纳米管与硅原子的碰撞机会增加, 大量的硅原子进入了硅管壁中导致了硅纳米管的一维生长, 从二氧化硅分解出来的硅氧化物取代了硅纳米管表面饱和的氢, 形成了稳定的二氧化硅外层, 阻止了硅纳米管沿非一维(径向)生长方向的生长 [图3(b)]. 我们认为从二氧化硅分解出来的硅氧化物对增强硅纳米管的核化与一维生长起到了至关重要的作用. 从自组生长的硅纳米管的 HRTEM 图像可以看出管生长端存在一些缺陷, 缺陷的表面能很低, 也强化了硅纳米管的一维生长. 随着温度及压力的减少, 硅纳米管表面氢饱和键的作用渐渐消失, 导致了硅纳米管从亚稳状态转变为了稳定状态及生长端部的闭合, 最后导致了具有闭合生长端的硅纳米管的形成 [图3(c)和(d)]. 根据这一形成过程来看, 由于生长过程完全是一种自组生长模式, 因而是一种稳定模式.

由于硅纳米管本身就是一种硅材料, 可能会同时兼具硅纳米线材料及碳纳米管材料的性能, 它的最大的优势是可以与现有的硅微电子工业相兼容,

为将来制造纳米量级的微小器件提供了继碳纳米管、硅纳米线之外的又一种全新的硅纳米材料. 与碳纳米管及硅纳米线的应用相类似, 硅纳米管在纳米电子器件(如晶体管)、传感器、场发射显示器件、纳米磁性器件及光电子器件领域有着广泛的应用前景^[6].

参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, 354 : 56
- [2] 裴立宅, 唐元洪, 张勇等. *材料导报*, 2005, 19 : 92 [Pei L Z, Tang Y H, Zhang Y *et al.* *Mater. Rev.*, 2005, 19 : 92 (in Chinese)]
- [3] Sha J, Niu J J, Ma X Y *et al.* *Adv. Mater.*, 2002, 14 : 1219
- [4] Jeong S Y, Kim J Y, Yang H D *et al.* *Adv. Mater.*, 2003, 15 : 1172
- [5] Hu J Q, Bando Y, Liu Z W *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43 : 63
- [6] 唐元洪, 裴立宅. *新材料产业*, 2005, 2(3) : 16 [Tang Y H, Pei L Z. *Adv. Mater. Industry*, 2005, 2(3) : 16 (in Chinese)]
- [7] 裴立宅, 唐元洪, 陈扬文等. *半导体学报*, 2005, 26 : 1562 [Pei L Z, Tang Y H, Chen Y W *et al.* *Chin. J. Semiconductors*, 2005, 26 : 1562 (in Chinese)]
- [8] 裴立宅, 唐元洪, 郭池等. *稀有金属*, 2005, 29(2) : 194 [Pei L Z, Tang Y H, Guo C *et al.* *Chin. J. Rare metals*, 2005, 29(2) : 194 (in Chinese)]
- [9] Chen Y W, Tang Y H, Pei L Z *et al.* *Adv. Mater.*, 2005, 17 : 564
- [10] Tang Y H, Pei L Z, Chen Y W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95 : 116102
- [11] Zhang R Q, Lee S T, Law C K *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 364 : 251
- [12] Rabenau A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1985, 24 : 1026
- [13] Zhang M, Kan Y H, Zang Q J *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 379 : 81
- [14] Kumar V, Majumder C, Kawazoe V. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 363 : 319