

电化学法制备硅纳米线

杨娟玉 卢世刚* 阚素荣 张向军 丁海洋
(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

关键词: 硅纳米线; 电解还原; 二氧化硅

中图分类号: O613.72; TN304.057; TN305.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)04-0756-05

Preparation of Silicon Nanowires by Electrochemical Method

YANG Juan-Yu LU Shi-Gang* KAN Su-Rong ZHANG Xiang-Jun DING Hai-Yang
(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088)

Abstract: Silicon nanowires were synthesized from nanometer silicon dioxide powder under potentiostatic electrolysis at -1.20 V (vs Pt reference) for 4 h in molten CaCl_2 at $900\text{ }^\circ\text{C}$. The morphology, structure and chemical composition of the samples prepared by electroreduction method were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) coupled with electron energy dispersive spectroscopy (EDS), laser Raman and X-ray diffraction (XRD). The results revealed that silicon nanowires were crystalline with a diamond cubic structure, the diameter was distributed from 50 nm to 80 nm and the length was generally several micrometers. The formed nanowires basically consisted of silicon monocrystalline and amorphous oxide sheath.

Key words: silicon nanowires; electroreduction; silicon dioxide

硅纳米线除具有半导体所具有的特殊性质,还具有独特的光学、电学和化学性质,在纳电子器件、光电子器件以及新能源等方面显示良好的应用前景^[1,2]。目前,硅纳米线的制备方法、结构性能等研究受到了广泛的关注。在制备方法上,报道了激光烧蚀法^[3-5]、化学气相沉积法^[6-9]、热气相沉积法^[10,11]、有机溶液生长法^[12,13]、模板法^[14]和水热法^[15,16]等不同的物理化学方法,但至今为止还未见任何有关采用电化学方法制备硅纳米线的报道。

电化学方法制备硅最早是在 1854 年由 Deville 提出的,但此后的报道很少。本世纪初,剑桥大学 Chen 等提出了 FFC 工艺^[17],引发了新一轮的熔盐电

解制备硅材料的热潮。2003 年日本 Kyoto 大学 Toshiyuki Nohira 等^[18]运用 FFC 法在 1123 K 的熔融 CaCl_2 中在 1.25 V (vs Ca^{2+}/Ca)恒压电解还原由石英玻璃制备的二氧化硅接触电极得到了微米级棒状硅材料,2004 年武汉大学的金先波等^[19]采用相同的方法电解还原由 $3\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 的 SiO_2 粉末制成的多孔圆片电极制备 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的硅粉末材料。这一方法由于具有设备、工艺简单,原材料(二氧化硅)易得,制备硅的纯度高等优点,被认为是极具工业应用前景的高纯硅(如太阳能电池用高纯硅)的制备方法。我们采用纳米二氧化硅为原料制备电极,在熔融 CaCl_2 中恒压电解,发现生成了纳米硅线,且在不同

收稿日期:2008-12-31。收修改稿日期:2009-02-04。

国家高技术研究发展计划重大项目(No.2008AA11A103)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:slu@grinm.com;Tel:010-82241928

第一作者:杨娟玉,33 岁,博士研究生;研究方向:纳米半导体材料及其应用。

的电解条件下电解产物形貌可以为纳米线、微米棒状、纳米颗粒等。本文报道有关的实验结果。

1 实验部分

1.1 硅纳米线的制备

电解还原制备硅纳米线主要包括熔盐的预处理、电极的制备、电解以及电解产物的后处理。熔盐的预处理过程为:将分析纯无水 CaCl_2 放入石墨坩埚中,在真空条件下 $200\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 24 h 以除去熔盐中的水分。然后在氩气气氛($\varphi_{\text{Ar}} \geq 99.999\%$, $\varphi_{\text{O}_2} \leq 2 \times 10^{-6}$, $\varphi_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1 \times 10^{-6}$)下将温度升至电解所需温度 $900\text{ }^\circ\text{C}$,以石墨棒为阴极,石墨坩埚为阳极,在 1.5 V 电压下进行预电解,目的是脱除熔盐中残存的水分和杂质。

将纳米二氧化硅粉末(99.6%,平均粒径 $25\sim 30\text{ nm}$)与粘结剂混合均匀后,压制成直径为 10 mm ,厚度为 2 mm ,质量约 0.10 g 的电极片,电极片成型压力为 10 MPa 。在马弗炉中于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 4 h ,烧结后的小片在中心钻孔后穿到 Mo 导线上制成 Mo-SiO_2 接触电极即可用于电解实验。循环伏安实验及电解实验以三电极方式进行的,以 Mo-SiO_2 接触电极作工作电极,石墨棒作对电极,铂丝(99.95%,直径为 1.5 mm)作准参比电极。在 $900\text{ }^\circ\text{C}$, -1.20 V 下熔盐 CaCl_2 中恒电压电解 4 h ,控制氩气流速 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。电解结束后,电极在氩气保护下炉内自然冷却至室温。电解后的产物从 Mo 导线上取下,用蒸馏水冲洗表面后,再置于蒸馏水中浸泡数小时,然后依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥,所得电解样品为黄褐色蓬松颗粒。

1.2 硅纳米线的表征

通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, HITACHI, S4800 型,加速电压 30 kV)、高分辨透射电镜(HRTEM, JEOL, JEM 2010 型,点分辨率 0.19 nm ,加速电压 200 kV)、X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 PANalytical, X'Pert PRO MPD 型, $40\text{ kV}/30\text{ mA}$, $\lambda = 0.154\text{ }056\text{ nm}$,扫描范围 $2\theta: 10^\circ\sim 90^\circ$)对产物进行形貌以及结构的表征,并利用高分辨透射电镜配带的能量色散 X 射线谱(EDS, EMAX, 100 kV)分析产物的化学成分。此外,还通过激光拉曼散射光谱(Laser-Raman、法国 Jobin Yvon 拉曼光谱公司 HR800 型,氦离子激发光源,波长为 532 nm ,激光测试功率为 0.003 mW)在室温下对其物理特性进行了表征。循环伏安测试是在以 $0.05\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速在 $-0.45\sim -1.75$

V 之间进行的,测试仪器为 PARSTAT 2273 电化学工作站。

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 电极片的循环伏安测试

采用 Mo-SiO_2 接触电极为工作电极,以石墨棒作对电极、铂丝作准参比电极,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的熔融 CaCl_2 中,以 $0.05\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度在 $-0.45\sim -1.75\text{ V}$ (vs Pt 参比)之间进行循环伏安测试,结果如图 1 所示。当电位向阴极方向移动时,循环伏安曲线上出现了电流峰 1 和 2,反向扫描时则出现了电流峰 3 和 4。这一实验结果与金先波等^[9]的报道结果相一致,电位为 -0.90 V 的电流峰 1 对应于 SiO_2 脱氧还原生成硅,而电流峰 4(-0.70 V)则是生成硅的的电化学氧化过程;电流峰 2 的起始电位为 -1.65 V ,表明 Si-Ca 合金的形成,对应的阳极峰(-1.50 V)是生成合金的氧化过程。

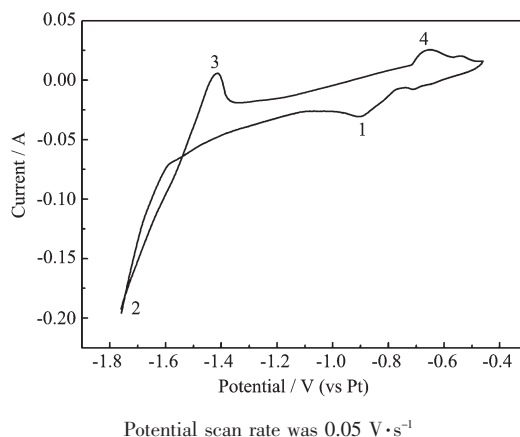


图1 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下熔融 CaCl_2 中 Mo-SiO_2 接触电极的循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammogram of Mo-SiO_2 contacting electrode in molten CaCl_2 at $900\text{ }^\circ\text{C}$

2.2 不同电解电位电解产物的 XRD 测试

Mo-SiO_2 接触电极在恒电位 -0.80 、 -1.20 、 -1.70 V 下电解 4 h ,采用 XRD 对产物进行分析(如图 2)。结果表明,当电解电位为 -0.80 V 时, SiO_2 没有被还原,产物中没有硅的特征衍射峰;当电解电位为 -1.70 V 时,产物的 XRD 图中出现了 CaSi 衍射峰,表明 SiO_2 还原生成了 CaSi 。在恒电位 -1.20 V 下电解 4 h 后,产物的 XRD 图表现出 (111) 、 (220) 、 (311) 、 (400) 、 (331) 及 (422) 6 个强的尖锐衍射峰,通过与标准图谱(PDF: 27-1402)的对照表明,形成的产物为晶体硅, XRD 峰型尖锐,说明所制备的晶体硅晶

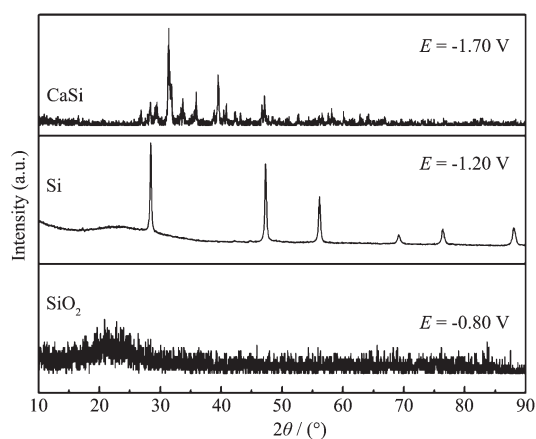


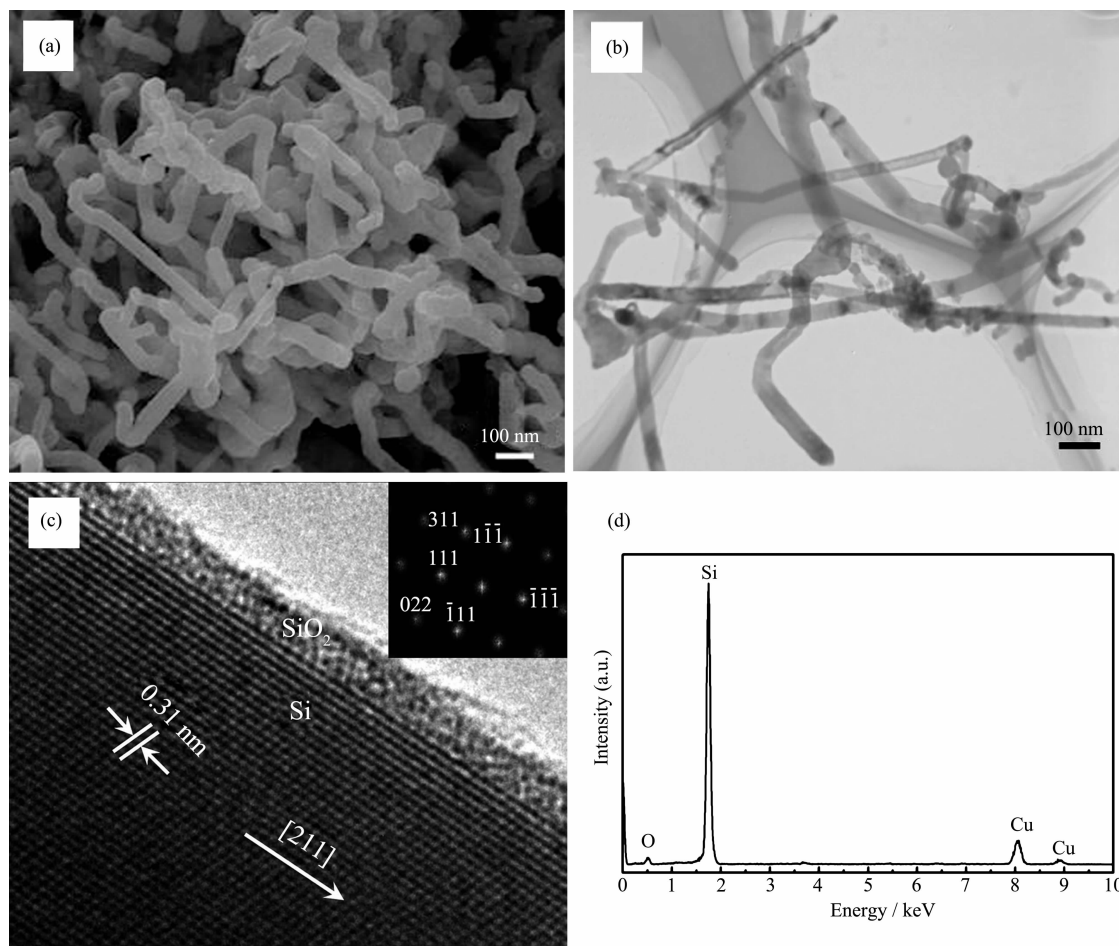
图 2 900 °C, -0.80、-1.20 和 -1.70 V(vs Pt 参比)下熔融 CaCl_2 中 Mo- SiO_2 接触电极恒电压电解 4 h 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Mo- SiO_2 contacting electrode electrolyzed for 4 h at -0.80, -1.20 and -1.70 V (vs Pt reference), respectively, in molten CaCl_2 at 900 °C

化程度较高。根据最强峰(111)面的晶面间距($d=0.314\ 2\ \text{nm}$)计算电解产物的晶胞参数为 $\alpha_{\text{SiNW}}=0.544\ 2\ \text{nm}$ 。此外,根据 Scherrer 公式计算,电解产物的平均粒径为 56.2 nm,这说明纳米 SiO_2 电解还原的产物可能为纳米尺度的晶体硅。

2.3 硅纳米线的形貌、结构与化学组成表征

图 3a、3b 是 Mo- SiO_2 接触电极在恒电位 -1.20 V 电解 4 h 后产物剖面的 FE-SEM 和 TEM 形貌。由图 3a、3b 可以看到,所形成的晶体硅为线状纳米硅,其直径主要分布在 50~80 nm 范围之内,也包括少量直径在 100~110 nm 之间较粗的线状产物,其长度可达几微米。纳米硅线大部分呈弯曲形貌,也有少量笔直或卷曲形貌。图 3c 是单根纳米硅线的 HRTEM 测试结果,由图中可以看出,纳米硅线具有单晶结构,根据 HRTEM 中 Digital Micrograph 软件计算,单晶晶面间距为 0.31 nm,对应于立方金刚石结构的{111}晶面间距。结合图 3c 右上角插入的



(a) FESEM; (b) TEM; (c) HRTEM; (d) EDS spectrum

图 3 在 -1.20 V(vs Pt 参比)下电解 4 h 产物的显微分析和能量色散 X 射线光谱曲线

Fig.3 FESEM, TEM, HRTEM images and EDS spectrum for the sample at -1.20 V (vs Pt reference) for 4 h

Fourier 变换图谱标定可知,该二维图像为电子束方向为晶体硅 $[01\bar{1}]$ 晶带轴方向,其中 $[111]$ 和 $[\bar{1}11]$ 2个 (111) 面互成 70.5° 夹角,表明硅纳米线沿 $[211]$ 方向生长。此外,从 HRTEM 图看出,硅纳米线的外层包覆一层厚度为 $3\sim 4$ nm 的无定型结构的物质,根据能量色散 X 射线光谱(EDS)分析,硅纳米线由硅和少量的氧元素所组成(如图 3d 所示),由此推断,该无定型结构的物质为二氧化硅。因此,可以认为,以纳米二氧化硅为原料,采用电化学制备方法,得到了硅纳米线,该硅纳米线具有单晶结构,其表面覆盖着薄层无定型的二氧化硅。值得一提的是,采用电化学法制备的硅纳米线与采用激光烧蚀法、化学气相沉积等方法所制备的硅纳米线具有相同的结构和组成。由于电化学法没有添加其他金属催化剂,制备的硅纳米线具有相对高的纯度。此外,从 FE-SEM 和 TEM 形貌看,所形成的硅纳米线不同于激光烧蚀法、化学气相沉积等方法所制备的硅纳米线,后者一般具有较为笔直的形貌和半圆形的生长端,这一区别应归结于硅纳米线不同的生长机理。有关熔盐电化学法中硅纳米线的生长机理我们将另行报道。

2.4 硅纳米线的 Raman 光谱表征

采用拉曼光谱对制备的硅纳米线进行表征,如图 4 所示。硅纳米线拉曼光谱与单晶硅很相似。对应于一阶光学声子散射的主峰位于 516.1 cm^{-1} ,较之单晶硅 520.3 cm^{-1} 的特征峰发生 4.2 cm^{-1} 的红移,在主峰的低频部分显示不对称宽化^[20],半高宽为 9.4 cm^{-1} 。除主峰外,在 297.9 和 956.8 cm^{-1} 处有 2 个较弱的宽峰,可分别归结为横光学双声子峰以及横声学双声子峰散射。这一实验结果与文献所报道的硅纳米线拉曼光谱特征的变化规律相一致,引起纳米硅线拉曼光谱特性变化的因素包括有声子限制效应、应力、内部缺陷等等^[21]。

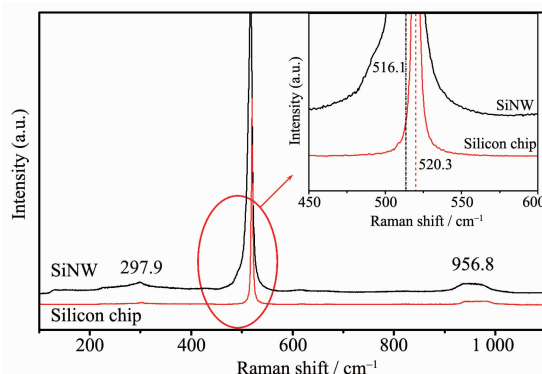
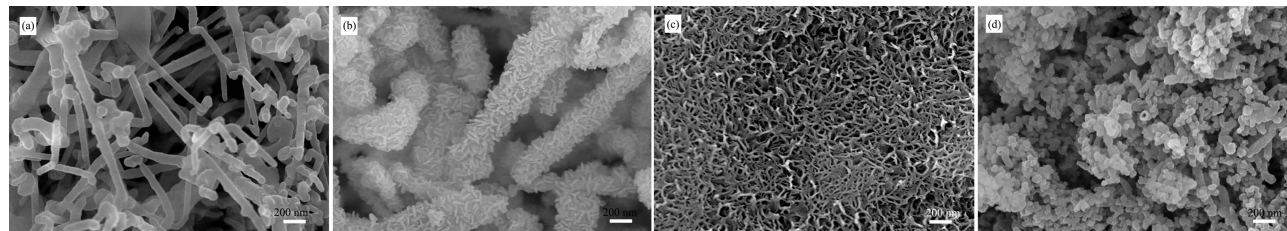


图4 硅纳米线与单晶硅片 Raman 光谱

Fig.4 Raman spectra of SiNWs and silicon chip

2.5 其他纳米硅结构

值得指出的是,采用熔盐电化学法制备硅纳米线,在国内外的文献中尚未见报道。由于纳米二氧化硅原料易得,熔盐电化学方法的工艺简单,纳米二氧化硅基本上可以完全还原成纳米硅线,与其他物理化学方法相比较,这一方法非常有利于实现硅纳米线的批量制备。在实验中我们还发现,改变实验条件可以改变生成硅产物的形貌和结构。例如在纳米 SiO_2 中添加纳米 Cu 粉(粒径 50 nm)作为工作电极,在 900°C 的熔盐 CaCl_2 中恒电位 -1.20 V 下电解 4 h 所制备的硅纳米线大多数呈现出笔直的形貌(图 5a);而添加镍粉(粒径 50 nm)可获得直径为 $200\sim 300\text{ nm}$ 的线状硅,其表面附着大量 20 nm 左右的颗粒(图 5b)。此外,以 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 物质的量比为 $0.48:0.52$ 为电解熔盐体系,在不同温度下还可以制备得到其他结构纳米硅。如 600°C 下恒电位 -1.20 V 电解纳米 SiO_2 4 h 后,制备出了网状结构的纳米硅(图 5c),而在 700°C 下的电解产物中只有少量纳米线,占多数的是粒径约 $40\sim 50\text{ nm}$ 的纳米颗粒(图 5d)。由此可见,熔盐电化学法不仅可以制备硅纳米线,也可以应用于制备其他结构的纳米硅。这将有使熔盐电化学发展成为制备纳米材料的新方法。



(a) addition of Cu powder in molten CaCl_2 at 900°C ; (b) addition of Ni powder in molten CaCl_2 at 900°C ; (c) in molten $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ at 600°C ; (d) in molten $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ at 700°C

图5 在其他条件下电解还原 SiO_2 的剖面 SEM 图

Fig.5 Cross-sectional SEM images of the samples electrolyzed at other conditions

3 结 论

采用纳米 SiO_2 为原料制备工作电极,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融盐 CaCl_2 中恒电位 -1.20 V (vs Pt 参比电极)电解,首次制备得到硅纳米线。硅纳米线硅直径为 $50\sim 80\text{ nm}$, 长度为几微米, 由单晶硅核和薄层无定型 SiO_2 外壳组成。这一方法具有原材料易得,工艺简单,产物纯度高优点,极具规模化制备硅纳米线的应用前景。改变实验条件(如在原料中添加金属、采用低温熔盐体系等),能够制备不同纳米结构的硅,将有可能使熔盐电化学发展成为制备硅纳米材料的新方法。

参考文献:

- [1] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. *Nature*, **2008**,**3**:31~35
- [2] Laik B, Eude L, Pereira-Ramos J P, et al. *Electro. Acta*, **2008**,**53**:5528~5532
- [3] Morales A M, Lieber C M. *Science*, **1998**,**279**:208~211
- [4] Zhang Y F, Tang Y H, Peng H Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**75**:1842~1844
- [5] Cui Y, Lauhon L J, Gudixsen M S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**78**:2214~2216
- [6] Wang N Y, Tang H, Zhang Y F, et al. *Phys. Rev. B*, **1998**, **58**:R16024~R16026
- [7] Lee S T, Zhang Y F, Wang N, et al. *J. Mater. Res.*, **1999**,**14**: 4503~4507
- [8] Shi W S, Peng H Y, Xu L, et al. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**:1927~1930
- [9] Gole J L, Stout J D, Rauch W L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**,**76**:2346~2348
- [10] Zhang Z, Fan X H, Xu L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **337**:18~24
- [11] Fan X H, Xu L, Li C P, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**,**334**: 229~232
- [12] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, et al. *Science*, **2000**, **287**:1471~1473
- [13] Hanrath T, Korgel B A. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:437~440
- [14] KokKeong L, Joan M R. *J. Cryst. Growth*, **2003**,**254**:14~17
- [15] Pei L Z, Tang Y H, Chen Y W, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**,**289**:423~427
- [16] CHEN Yang-Wen(陈扬文), JIANG Su-Hua(江素华), SHAO Bing-Xian(邵丙铤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):915~918
- [17] Chen Z George, Fray D J, Farthing T W. *Nature*, **2000**,**407**: 361~364
- [18] Nohira T, Kasuda Y, Ito Y. *Nat. Mat.*, **2003**,**2**:397~401
- [19] Jin X B, Gao P, Wang D H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:733~736
- [20] Liu J X, Niu J J, Yang D R. et al. *Physica E*, **2004**,**23**(2): 221~225
- [21] Piscanec S, Cantoro M, Ferrari A C, et al. *Phys. Rev. B*, **2003**,**68**:241312(R)