

# Fabrication and Photoelectrochemical Performance of Si Nanowire Photoelectrode Structured with Quantum Size Surface

Shiyi Yu, Hongtao Yu\*

School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning  
Email: [jiner@mail.dlut.edu.cn](mailto:jiner@mail.dlut.edu.cn)

Received: Apr. 12<sup>th</sup>, 2017; accepted: June 9<sup>th</sup>, 2017; published: June 12<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

Silicon semiconductor material has strong competitive in photocatalytic, but it is unstable in moist environment and aqueous solution as oxidized to insulative silicon dioxide on the surface. After the second etch on Si nanowires, quantum dots and nanopores are formed on most part of the surface which can stabilize the Si nanowires efficiently, and the hierarchical Si etched for 3 minutes on the first etch shows the best performance. Cyclic voltammetry measurements under xenon lamp irradiation demonstrates the current decline proportion fall off from 34% to 1.8% after 20 cycles, and the photocurrent raise to 4 times comparing with the original smooth nanowires, meanwhile, absorbancy rises obviously.

## Keywords

Photoelectrocatalysis, Quantum Size, Hierarchical Si

---

# 具有量子尺寸表面的硅纳米线光电极制备及其光电化学性能研究

于师懿, 于洪涛\*

大连理工大学环境学院, 辽宁 大连  
Email: [jiner@mail.dlut.edu.cn](mailto:jiner@mail.dlut.edu.cn)

收稿日期: 2017年4月12日; 录用日期: 2017年6月9日; 发布日期: 2017年6月12日

\*通讯作者。

文章引用:于师懿, 于洪涛. 具有量子尺寸表面的硅纳米线光电极制备及其光电化学性能研究[J]. 环境保护前沿, 2017, 7(3): 10-17. <https://doi.org/10.12677/aep.2017.73B002>

## 摘要

硅材料在光催化领域优势明显, 但稳定性较差, 在潮湿空气及水溶液中易被氧化, 表面形成不导电的二氧化硅层。通过对硅纳米线进行二次刻蚀, 在纳米线表面形成量子点和纳米孔, 可以有效稳定纳米线, 且对一次刻蚀3 min的纳米线优化效果最明显, 循环伏安扫描20圈后, 电流降幅从34%降至1.8%, 光电流增致原来的4倍, 吸光度也有明显增加。

## 关键词

光电催化, 量子尺寸, 多级硅

## 1. 引言

光催化技术是在污染控制领域中前景最好的技术之一, 具有反应条件温和, 能耗低, 环境友好等优势, 该技术利用光子激发出的半导体电子( $e^-$ )、空穴( $h^+$ )或羟基自由基( $\cdot OH$ )产生能源[1] [2]、降解污染物[3] [4] [5]、杀菌消毒[6]等。 $TiO_2$ 作传统光催化材料的代表, 化学性质稳定, 廉价易得, 但其禁带宽度为3.2 eV, 仅能利用波长小于420 nm部分的紫外光(占太阳能的4%~5%), 制约了其在光催化领域的实际应用。而为了达到太阳能最大效率的能量转换, 要求半导体的禁带宽度在1.0~1.4 eV之间[7]。

硅半导体的禁带宽度为1.12 eV, 可吸收波长小于1100 nm的光[8] (占太阳能的65%), 太阳能利用效率的理论上限为33% [9], 导带电势为-0.5 eV (vs NHE), 光生电子还原能力较强。同时硅原料来源丰富, 加工技术成熟, 且电子迁移率高达 $1450 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ , 在光催化还原降解污染物方面很有潜力。

但是, 由于单质硅的稳定性较差, 在潮湿的空气及水溶液中容易钝化, 表面形成 $SiO_2$ 绝缘层[10], 阻碍电子空穴向表面传输, 使其实际应用受限。为保证硅的稳定性, 通常采用3类方式——覆盖保护层, 表面基团修饰, 量子限域效应。保护层有贵金属如Pt [11]、Pd [12]、Ag [13], 金属氧化物如 $TiO_2$  [14]、 $WO_3$  [15], 聚合物如聚丙烯酸[16], 阻止硅直接接触氧气的同时形成异质结, 产生内建电场, 促进光生电子空穴的分离。其中保护层对硅基底包覆的均匀性, 保护层的造价、机械强度及脱落后对环境的影响都需要考虑在内。表面基团是H [17]或烷基[18]与表面悬挂的硅原子成键, 阻止硅原子与氧原子成键且不改变半导体性质, 操作简便但重复性不强。量子限域效应是指在半导体硅的至少一维尺寸接近或小于其波尔半径(4.3 nm)时, 连续的能带结构变成离散的能级, 进而其光、声、电、磁、热性能都发生改变。有研究表明, 一定范围内, 硅的纳米尺寸越小, 其能带的宽化效应越明显——当直径为6 nm时, 禁带宽度为1.5 eV, 直径进一步减小到3 nm, 禁带宽度增加到2.6 eV [19], 相应其氧化还原能力会得到增强。硅纳米颗粒在量子限域效应影响下表面态发生明显变化, 硅原子表面悬挂键可部分被氢原子终止, 而不会全部被氧终止钝化[20], 即量子尺寸的硅纳米材料在空气中可以保持长期活性。

本实验选取具有强吸光能力的硅纳米线作为基底, 接着进行二次刻蚀[21], 使纳米线表面生成纳米孔及量子点。光电测试数据表明这种具有量子尺寸表面的多级结构可以有效稳定硅纳米线, 而且对光电流提升效果明显, 同时DRS谱图显示二次刻蚀后, 硅材料的峰值蓝移, 说明其禁带宽度增加。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要仪器与试剂

主要仪器: CHI650B 电化学工作站(上海辰华仪器公司), LSH-X500 短弧氙灯(背景畅拓科技有限公

司), HH-1 水浴锅(北京市医疗设备厂), Fz-A 光强辐照计(北京师范大学光学仪器厂)。

主要试剂: 氢氟酸, 硫酸, 硝酸, 硝酸银, 丙酮, 乙醇均为分析纯, 30%过氧化氢。

## 2.2. 硅纳米线(Silicon Nanowire, SiNW)的制备

本实验采用的原料为 P 型 N 掺杂单晶裸硅, (100)晶面, 电阻率  $3\sim 5 \Omega\cdot\text{cm}$ , 厚度  $500 \pm 10 \mu\text{m}$ 。采用金属辅助无电化学刻蚀法制备硅纳米线, 首先切割  $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  的硅片, 依次放入丙酮、无水乙醇、高纯水中各超声清洗 10 min, 去掉表面有机杂质, 再用体积比为 3:1 的  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  溶液浸泡 15 min, 然后用 5% HF 清洗 1 min 洗掉表面的二氧化硅层。接着, 将洗净的硅片放入包含 4.8 mol/L HF 和 5 mmol/L  $\text{AgNO}_3$  的溶液中静置一分钟, 取出后用高纯水冲洗, 在刻蚀液(4.8 mol/L HF + 0.4 mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ )中分别浸泡 3 min、5 min、10 min 和 15 min。最后用  $50^\circ\text{C}$ 、体积比为 1:1 的  $\text{HNO}_3$  水溶液去除 Ag 颗粒。

## 2.3. 多级硅纳米线(hierarchical Silicon, h-Si)的制备

将一次刻蚀后的硅片浸入包含 2.4 mol/L  $\text{HNO}_3$  和 2.5 mol/L HF 的溶液中, 在  $50^\circ\text{C}$  下进行 90 s 的第二次刻蚀, 然后迅速取出用高纯水冲洗。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 线性扫描伏安曲线(I-V)

SiNW 和 h-Si 的光电流测试结果如图 1 所示, 可以很明显地看出虽然原始 SiNW 中刻蚀 5 min 的样品光电流最大, 但是量子尺寸表面结构对刻蚀 3 min 的样品电流提升效果最明显。刻蚀 3 min 时,

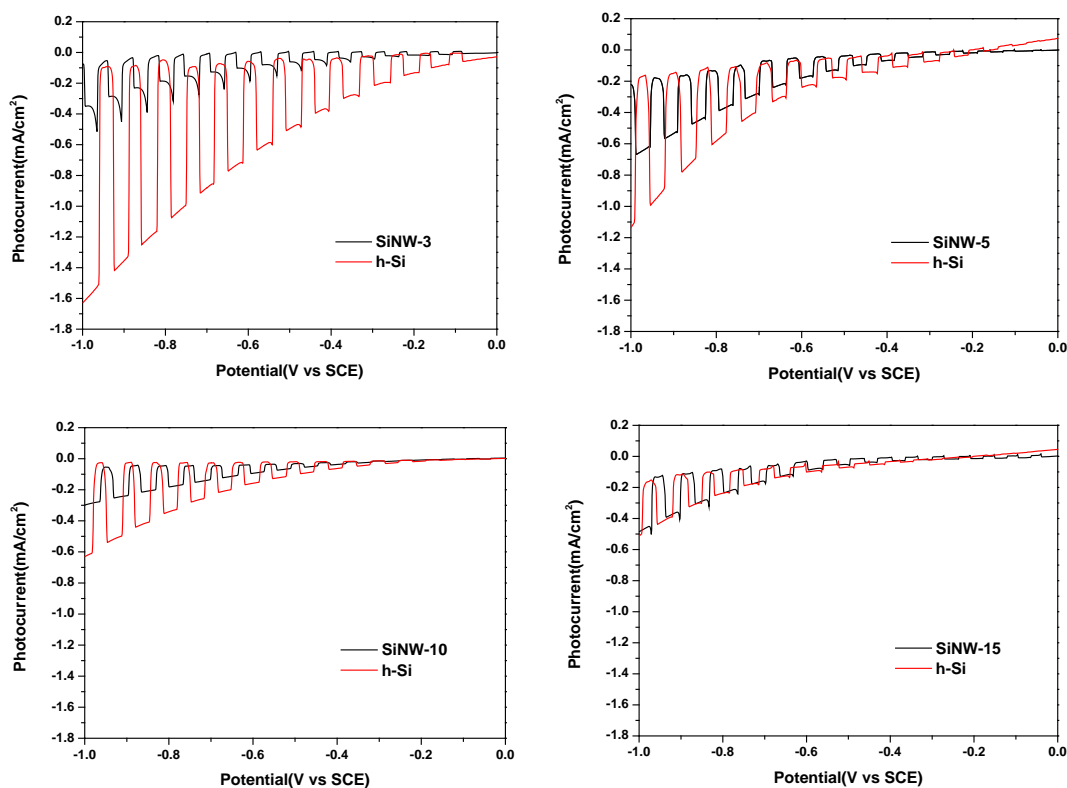


Figure 1. I-V curves of SiNW etched before and after the second etch, 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  light intensity

图 1. 二次刻蚀前后 SiNW 和 h-Si 的 I-V 对比图, 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  的入射光强

对比-1 V (vs SCE)电压下的光电流值, 从 $-0.4 \text{ mA/cm}^2$ 增加到 $-1.62 \text{ mA/cm}^2$ , 扩大 4 倍, 刻蚀 5 min 和 10 min 的样品扩大不足 1 倍, 而刻蚀 15 min 的样品前后变化不大。随着硅纳米线刻蚀时间的增长, 量子尺寸表面对纳米线的优化能力减弱。

### 3.2. 循环伏安曲线(C-V)

通过测试硅片循环伏安曲线来比较其在水溶液中稳定性的差异, 测试方法同测试光电流的方法。图 2 为 C-V 组图, 对比二次刻蚀前后硅纳米线稳定性的变化。由图可以看出, 一次刻蚀时间为 3 min 和 5 min 的硅纳米线, 二次刻蚀后, 稳定效果明显。刻蚀 3 min 时, SiNW 在经过 20 个循环, 在偏压为-1 V 下, 光电流从 $-0.5 \text{ mA/cm}^2$ 下降到 $-0.33 \text{ mA/cm}^2$ , 降幅为 34%, 二次刻蚀后, h-Si 光电流从 $-1.65 \text{ mA/cm}^2$ 下降到 $-1.6 \text{ mA/cm}^2$ , 降幅仅为 1.8%。接着刻蚀 5 min 时, SiNW 光电流从 $-0.9 \text{ mA/cm}^2$ 下降到 $-0.7 \text{ mA/cm}^2$ , 降幅为 22%, 二次刻蚀后, h-Si 从 $-1.3 \text{ mA/cm}^2$ 下降到 $-1.23 \text{ mA/cm}^2$ , 降幅为 5.4%。最后由于刻蚀 10 min 和 15 min 的 SiNW 光电流较小, 光电流降低不明显, 对比不清晰, 但 h-Si 依然表现出良好的稳定性。

### 3.3. 扫描电镜表征

图 3 为 SiNW 的 SEM 图, 其中图 3(a)为截面图, 图 3(b)和图 3(c)为俯视图, 从图片中可以看出纳米线整齐地竖直排列, 平整光滑, 顶端存在团聚现象。

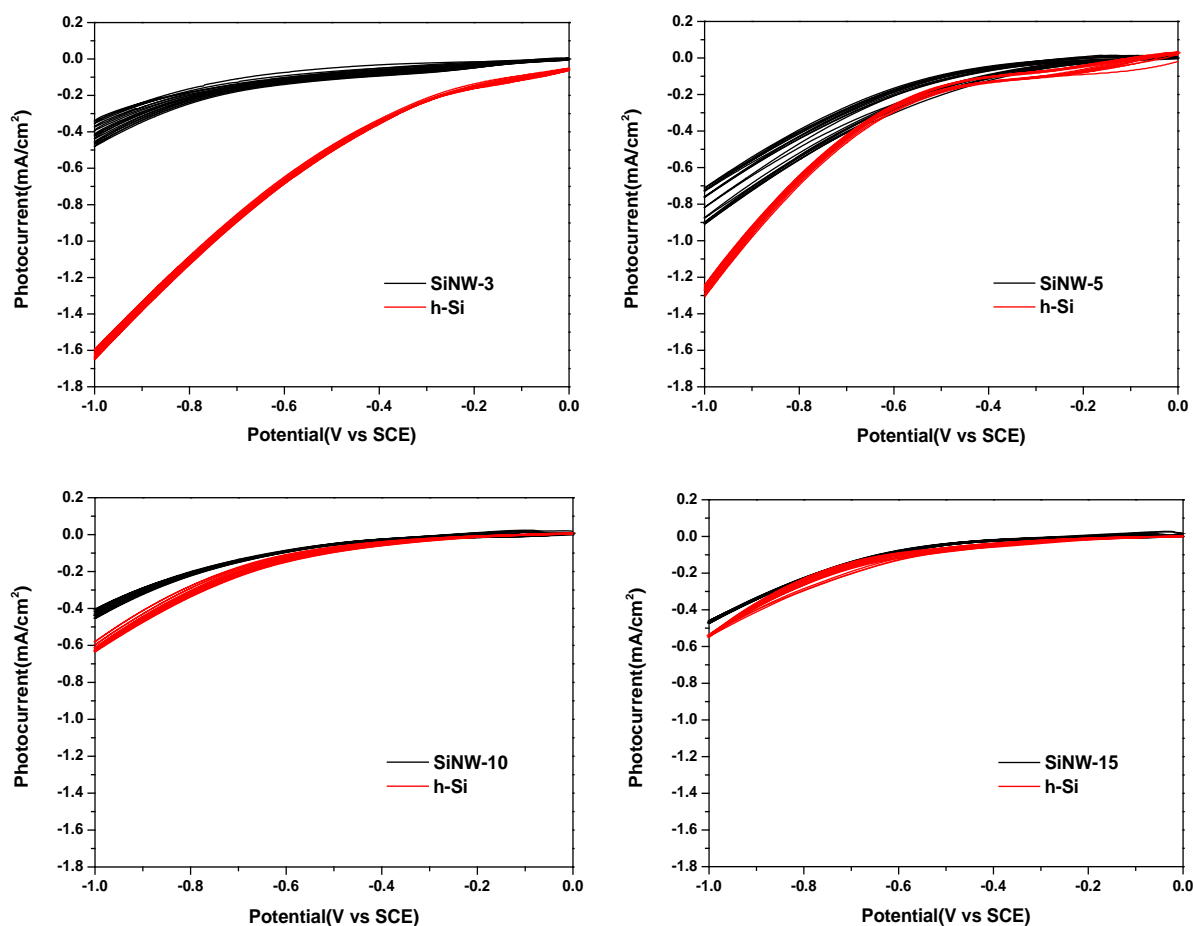
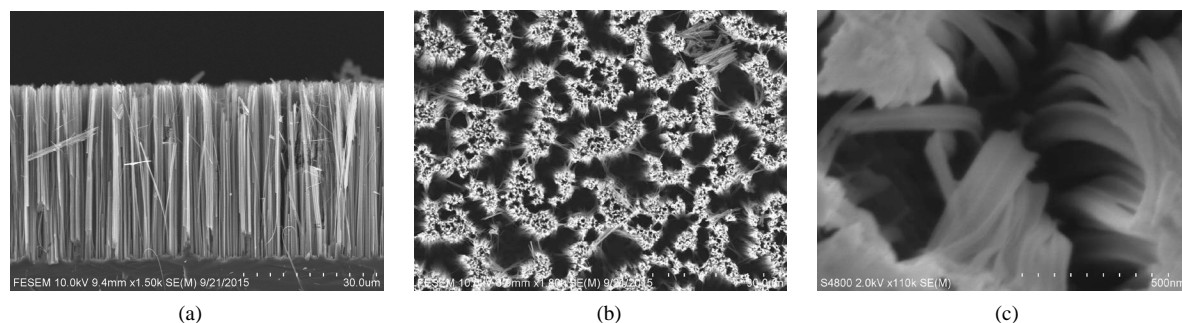


Figure 2. C-V curves of SiNW etched before and after the second etch, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 mW/cm<sup>2</sup> light intensity

图 2. 二次刻蚀前后纳米线的 C-V 对比图, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 入射光强为 100 mW/cm<sup>2</sup>



**Figure 3.** SEM images of SiNW. Side view (a); Top views ((b) and (c))

**图 3.** SiNW 的 SEM 图片。(a)为截面图, (b)、(c)为俯视图

图 4 为不同放大倍数下刻蚀 3 min 的 h-Si 的 SEM 图, 可以观察到纳米线顶端的尺寸约为 4 nm 的量子点结构。由图 4(a)可以看出量子点结构主要生成在纳米线上部, 但是底部没有, 这应该是因为硅纳米线之间间距较小, 同时顶端存在团簇现象, 刻蚀液不易深入纳米线间的缝隙中, 而且二次刻蚀反应剧烈, 伴随反应产生大量气泡, 进一步阻碍了纳米线底部与刻蚀液的接触。二次刻蚀后生成量子表面的纳米线长度有限, 如果纳米线长度过长, 未能刻蚀出量子结构的大量表面依然平整光滑, 电子空穴复合的几率依然很大, 因此光电流及稳定性的提升不明显。这就可以解释上述光电化学表征中, 随着一次刻蚀时间加长, 纳米线长度增加, h-Si 的光电流及稳定性提升效果有限的原因。因此刻蚀 3 min 的纳米线可以更有效地实现大比例的量子尺寸表面结构的覆盖, 达到稳定纳米线, 减小电子空穴复合几率, 获得良好的光电效果的作用。

### 3.4. 透射电镜表征

为了进一步确定 h-Si 表面的微观结构, 采用放大倍数更高的 TEM 对样品进行观察。图 5(a)和图 5(b)为刻蚀 3 min 的 h-Si, 可以清楚地看到纳米线的侧面均匀地刻蚀出的小孔, 约为 5 nm。图 5(c)图为纳米线顶端, 可以看到有许多球形纳米结构, 用 100 MHz 的超声震荡 1 小时, 取上清液进行 TEM 表征, 得 d 图结果, 证明存在量子点。

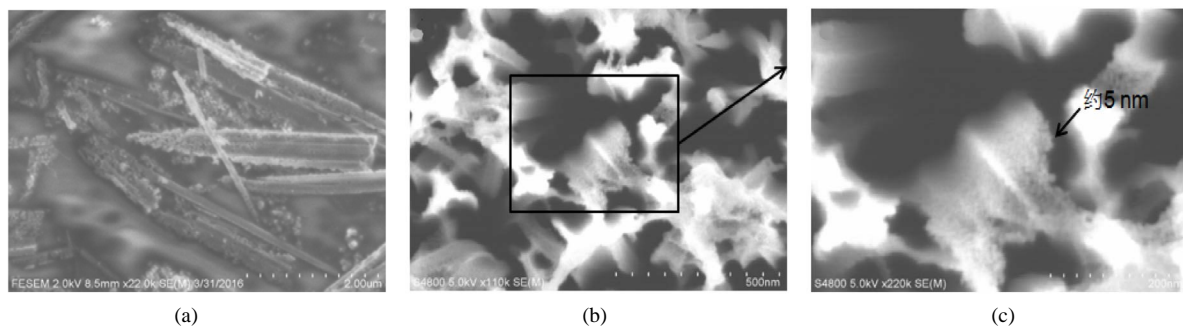
表征结果进一步解释了刻蚀 3 min 的 h-Si 稳定高效的原因, 纳米线顶端包覆量子点和底端刻蚀出纳米孔, 量子尺寸的表面结构几乎可以完全覆盖住纳米线表面, 增加了比表面积, 减少电子空穴对地复合, 量子结构能阻碍 Si 的氧化, 同时纳米孔还会增加光吸收。

### 3.5. 能谱分析

为确认 TEM 及 SEM 中的点为二次刻蚀出的硅量子点而不是残留的银颗粒, 用能谱仪检测硅片表面的元素组成, 表 1 即为检测数据。数据显示 h-Si 中 Si 含量大于 99%, Ag 颗粒残留量不足 1%, 可忽略不计, 说明图片中的点为硅量子点。

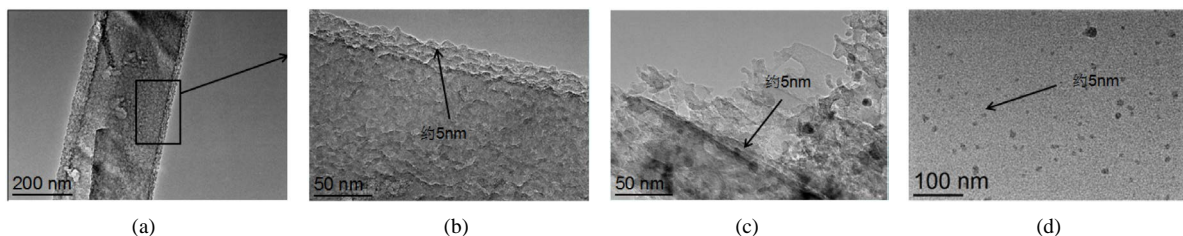
### 3.6. 光吸收性能表征

光吸收性能是评价光催化材料性能的关键指标, 因此, 为了考察一次刻蚀时间对光吸收性能的影响, 采用 DRS 测试样品的吸光度。图 6 为不同刻蚀时间二次刻蚀前后吸光度的变化, 从图中可以看出二次刻蚀后, 各 h-Si 的吸光度均有上升, 其中刻蚀 3 min 的 SiNW 上升最为明显, 纳米孔在纳米线上进一步产生漫反射, 增加对光的捕获[22], 这也可以说明量子表面对 3 min 纳米线包裹的比例更大。从 SiNW 基底刻蚀时间来看, 时间增长, 吸光度逐渐减小, 应该是由于随着纳米线长度的增加, 顶端的团聚现象越发



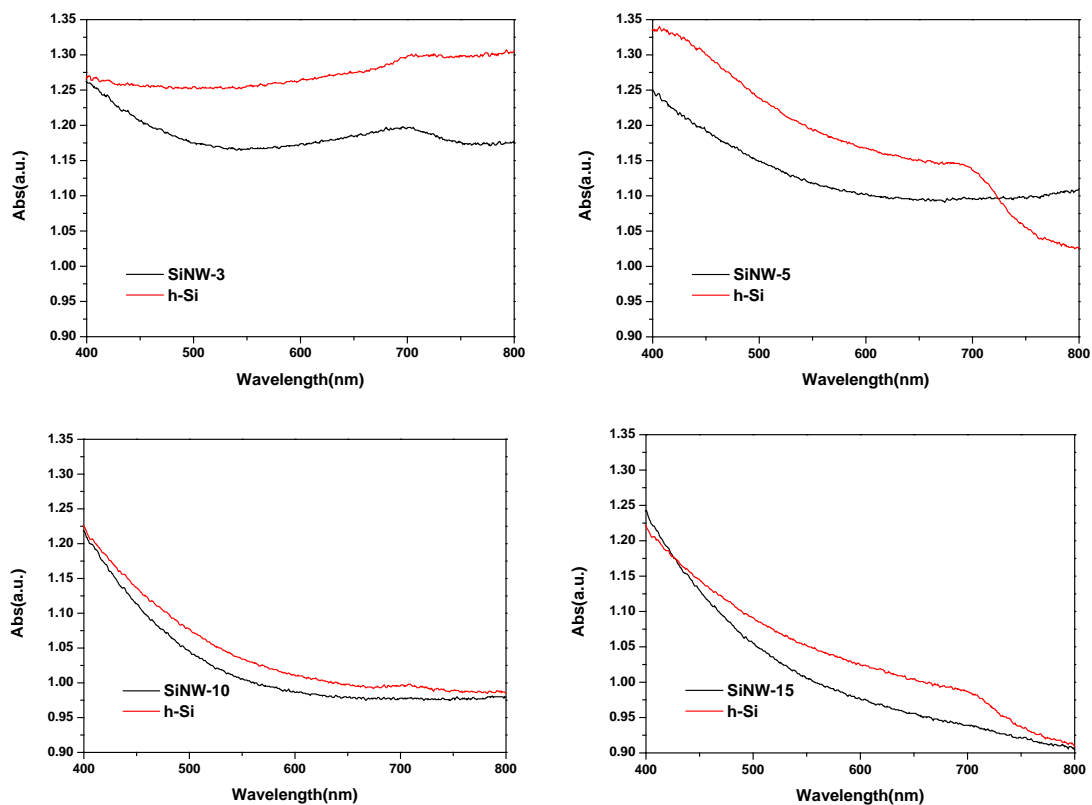
**Figure 4.** SEM images of h-Si etched for 3 min. Side view (a); top views ((b) and (c)) of different magnifications in the same position

**图 4.** 刻蚀 3 min 的 h-Si 的 SEM 图。其中(a)为 h-Si 侧面, (b)、(c)为相同区域不同放大倍数的俯视图



**Figure 5.** TEM images of h-Si etched for 3 min: local observation of nanowires ((a)-(c)); quantum dots after ultrasonic concussion (d)

**图 5.** 刻蚀 3 min 的 h-Si 的 TEM 图, a、b、c 是在纳米线上原位观测, d 为超声震荡后的量子点



**Figure 6.** DRS absorption spectra of SiNW etched before and after the second etch

**图 6.** 二次刻蚀前后 SiNW 和 h-Si 的 DRS 吸收图

**Table 1.** EDS analysis data**表 1.** EDS 分析数据

元素	峰强(c/s)	百分含量(%)
Si	2899.35	99.463
Ag	4.95	0.537

严重, 导致可利用面积减少, 进而影响光吸收。整体 h-Si 的吸收峰有蓝移现象, 峰值均约为 700 nm, 说明 4 个 h-Si 样品的量子点及纳米孔数量相近。

#### 4. 结语

使用金属辅助无电刻蚀法刻蚀硅纳米线, 在此基础上采用二次刻蚀, 原位制备出量子尺寸为几到十几纳米的纳米孔和量子点共存的次级结构。这种多级结构表面, 可以有效稳定硅纳米线, 并能增强光吸收, 提升光电流, 且当纳米线刻蚀只有 3 min 时, 光电流可达到原来的 4 倍。实验条件温和, 原料易得, 有较强的可操作性。

#### 基金项目

国家自然科学基金(No. 21377020)。

#### 参考文献 (References)

- [1] Fujihira, M., Satoh, Y. and Osa, T. (1981) Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Aromatic Compounds on TiO<sub>2</sub>. *Nature*, **293**, 206-208. <https://doi.org/10.1038/293206a0>
- [2] Dutta, M., Thirugnanam, L. and Trinh, P.V., *et al.* (2015) High Efficiency Hybrid Solar Cells Using Nanocrystalline Si Quantum Dots and Si Nanowires. *Acs Nano*, **9**, 6891-6899. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b03268>
- [3] Carey, J.H., Lawrence, J., Helle, M., *et al.* (1976) Photodechlorination of PCB's in the Presence of Titaniumdioxide in Aqueous Suspensions. *B. Environ. Contam. Tox.*, **16**, 697-701. <https://doi.org/10.1007/BF01685575>
- [4] Murcia-Lopez, S., Hidalgo, M.C. and Navio, J.A. (2011) Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Bi-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts under Simulated Solar Irradiation. *Appl. Catal. A*, **404**, 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.008>
- [5] Dong, H., Zeng, G., Tang, L., *et al.* (2015) An Overview on Limitations of TiO<sub>2</sub>-Based Particles for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and the Corresponding Countermeasures. *Water Research*, **79**, 128-146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- [6] Dunl, P., Byrne, J.A., Manga, N., *et al.* (2002) The Photocatalytic Removal of Bacterial Pollutants from Drinking Water. *J. Photoch. Photobio. B.*, **148**, 355-363. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00063-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00063-1)
- [7] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., *et al.* (2002) Photo-Electrochemical Hydrogen Generation from Water Using Solar Energy. Materials-Related Aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**, 991-1022. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00022-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00022-8)
- [8] Kudo, A. and Miseki, Y. (2009) Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253-278. <https://doi.org/10.1039/B800489G>
- [9] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., *et al.* (2002) Photo-Electrochemical Hydrogen Generation from Water Using Solar Energy. Materials-Related Aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**, 991-1022. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00022-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00022-8)
- [10] Yu, H., Chen, S., Fan, X., *et al.* (2010) A Structured Macroporous Silicon/Graphene Heterojunction for Efficient Photoconversion. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 5232-5235. <https://doi.org/10.1002/ange.200907173>
- [11] Lewis, N.S. Photoelectrochemical Water Splitting: Silicon Photocathodes for Hydrogen Evolution. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2010, 80-84.
- [12] Rahim, A.F.A., Hashim, M.R. and Ali, N.K. (2011) High Sensitivity of Palladium on Porous Silicon MSM Photodetector. *Physica B Condensed Matter*, **406**, 1034-1037. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.12.056>

- [13] Megouda, N., Cofinier, Y., Szunerits, S., *et al.* (2011) Photocatalytic Activity of Silicon Nanowires under UV and Visible Light Irradiation. *Chemical Communications*, **47**, 991-993. <https://doi.org/10.1039/C0CC04250A>
- [14] Seger, B., Pedersen, T., Laursen, A.B., *et al.* (2013) Using TiO<sub>2</sub> as a Conductive Protective Layer for Photocathodic H<sub>2</sub> Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 1057-1064. <https://doi.org/10.1021/ja309523t>
- [15] Coridan, R.H., Arpin, K.A., Brunschwig, B.S., *et al.* (2014) Photoelectrochemical Behavior of Hierarchically Structured Si/WO<sub>3</sub> Core-Shell Tandem Photoanodes. *Nano Letters*, **14**, 2310-2317. <https://doi.org/10.1021/nl404623t>
- [16] Rasool, K., Rafiq, M.A., Li, C.B., *et al.* (2012) Enhanced Electrical and Dielectric Properties of Polymer Covered Silicon Nanowire Arrays. *Applied Physics Letters*, **101**, 23114. <https://doi.org/10.1063/1.4735278>
- [17] Peng, C., Gao, J., Wang, S., *et al.* (2011) Stability of Hydrogen-Terminated Surfaces of Silicon Nanowires in Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 3866-3871. <https://doi.org/10.1021/jp109963z>
- [18] Bashouti, M.Y., Stelzner, T., Christiansen, S., *et al.* (2009) Covalent Attachment of Alkyl Functionality to 50 nm Silicon Nanowires through a Chlorination/Alkylation Process. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 14823-14828. <https://doi.org/10.1021/jp905394w>
- [19] Delley, B. and Steigmeier, E.F. (1993) Quantum Confinement in Si Nanocrystals. *Physical Review B Condensed Matter*, **47**, 1397-1400. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.1397>
- [20] Wilson, W.L., Szajowski, P.F. and Brus, L.E. (1993) Quantum Confinement in Size-Selected, Surface-Oxidized Silicon Nanocrystals. *Science*, **262**, 1242-1244. <https://doi.org/10.1126/science.262.5137.1242>
- [21] Liu, X., Cheng, H., Zhao, T., *et al.* (2014) Facile Routes of Manufacturing Silicon Quantum Dots on a Silicon Wafer and Their Surface Activation by Esters of N-Hydroxysuccinimide. *Journal of Colloid and Interface Science*, **426**, 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.007>
- [22] Yu, R., Lin, Q., Leung, S.F., *et al.* (2012) Nanomaterials and Nanostructures for Efficient Light Absorption and Photovoltaics. *Nano Energy*, **1**, 57-72. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.10.002>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aep@hanspub.org](mailto:aep@hanspub.org)