

SiC 纳米棒的紫外发光研究^{*}

金 华^{1)†} 卜凡亮¹⁾ 王 蓉¹⁾ 李丽华¹⁾ 杨为佑²⁾ 张立功³⁾ 安立楠³⁾

1) 中国人民公安大学安全防范系, 北京 102416)

2) 清华大学材料科学与工程系, 北京 100083)

3) 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理重点实验室, 长春 130033)

(2008 年 6 月 27 日收到, 2008 年 9 月 4 日收到修改稿)

采用聚硅氮烷前驱体在高温常压下热裂解的方法制备了 3C-SiC 纳米棒, 在室温下观察到来自纳米棒的 378 nm (3.3 eV) 强紫外发射. 利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、高分辨透射电子显微镜和 X 射线衍射对样品的形貌和结构进行表征, 观察到在该结构中存在类似 6H-SiC 结构的三层堆垛层错. 利用室温荧光光谱和室温荧光衰减曲线研究了强紫外发射的产生机理, 紫外发射来源于 3C-SiC 纳米棒中的三层堆垛层错的发光.

关键词: 碳化硅, 纳米棒, 光致发光

PACC: 6146, 7840, 7865P

1. 引言

SiC 基的宽禁带半导体材料具有高的硬度、高的电子迁移率和极好的高温稳定性, 在短波长光电器件和高温器件研究方面备受重视, 具有潜在的应用前景^[1,2]. 但 SiC 是一种间接带隙半导体材料, 发光效率低, 采用掺杂技术制备的 SiC 光致发光器件的发光效率仅为 0.01% 左右, 实用化进程缓慢^[3]. 为提高 SiC 器件的发光效率, SiC 体材料、薄膜及纳米粉体的光学、电学特性被广泛研究. 在 SiC 多孔结构中观察到强的蓝绿色发光, 发现发光与多孔材料的表面缺陷有关, 但是多孔材料在实际应用中还存在一定问题^[4]. 近年来, 人们致力于 SiC 低维结构的制备和研究, 如碳管限制生长^[5]、化学气相沉积^[6]、电弧法^[7]和高压低温反应^[8]等. 在利用等离子体化学气相沉积方法制备的 6H-SiC 薄膜中, 观察到宽的紫外发射峰以及材料制备过程中形成的大量非晶 SiC 和少量键合氢导致发光峰的展宽^[9]. 但是由于制备工艺、材料结构的差异和低维效应, SiC 材料的光学性质表现得差异很大^[10], 且对发光来源的认识也未统一.

聚合物前驱体高温热裂解方法是一种简便高效

的低维材料制备方法. 这种方法可以通过在原子尺度上调整聚合物前驱体的成分从而控制和改变产物的组分, 是一种简单的获得高纯或掺杂低维材料的方法. 本文采用该方法, 利用 FeCl₂ 为催化剂, 用聚硅氮烷前驱体作为初始反应物制备了 SiC 纳米棒. 利用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 对样品的形貌和结构进行表征. 利用室温荧光光谱和室温荧光衰减曲线研究了 SiC 纳米棒的光学性质, 在室温下观察到来自纳米棒位于 378 nm (3.3 eV) 处强且锐的紫外发射, 并探讨了该紫外发射的产生机理.

2. 实 验

采用聚合物前驱体聚硅氮烷在 Fe 触媒作用下高温 (1700℃) 热裂解方法制备 SiC 纳米棒. 制备过程主要包括以下三个步骤: 首先将聚合物前驱体聚硅氮烷放入 Al₂O₃ 坩埚中, 在 260℃ 温度、氮气保护下进行 0.5 h 的固化交联. 然后加入质量分数为 3% 的 FeCl₂ 粉末作为催化剂, 在 1700℃、氮气流中高温热裂解. 经过 2 h 退火后, 聚硅氮烷粉末转化为

^{*} 中国科学院“百人计划”、国家自然科学基金 (批准号: 50372031)、国家科技支撑计划 (批准号: 2006BAK07B04) 和公安部应用创新计划 (批准号: 2007YYCXGAD101) 资助的课题.

[†] E-mail: jinhua@m165.com

SiC 纳米棒.

用 JSM 6301 型 SEM ,JEM 200CX 型 TEM 和 JEM 2010F 型 HRTEM 观察了样品的形貌结构. 用 D/MaxRB 型 XRD 仪对样品进行结构分析. 用 UV lamb Micro-Raman 型微区拉曼光谱仪测量了样品的光致发光谱 ,其激发源为 He-Cd 激光器的 325 nm 激光线 ,输出功率为 5 mW . 用 FLS920 型稳态/瞬态荧光光谱仪测量了样品的荧光寿命.

3. 结果与讨论

采用聚合物热裂解法制备的 SiC 纳米棒的尺寸、形貌基本一致. 图 1 给出了 SiC 纳米棒的 SEM 照片和单根纳米棒的 TEM 照片 ,内插图选区电子衍射图样. 由图 1 可见 ,纳米棒的直径在 80—100 nm ,长度为若干微米 ,生长方向为 [111] 方向.

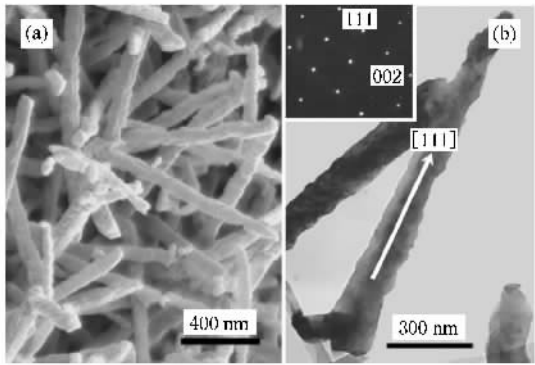


图 1 样品的 SEM 照片和 TEM 照片 (a)SiC 纳米棒的 SEM 照片 (b)单根纳米棒的 TEM 照片 ,内插图为选区电子衍射图样

SiC 具有很多的异构体 ,主要为立方晶型和六方晶型^[11]. 为进一步确定材料的晶型 ,我们测量了样品的 XRD 图样 ,如图 2 所示. 在 XRD 谱中观察到四个明显的衍射峰 ,它们分别对应立方 SiC (3C-SiC) 的 (111) 面 (35.64°) , (220) 面 (59.94°) , (311) 面 (71.6°) 和 (200) 面 (41.4°) 的衍射峰 ,这表明所合成的纳米棒为 3C 型的晶态 SiC 纳米棒. 同时 ,注意到在 34°附近出现一小的衍射峰 ,有文献指出它对应了表面的堆垛层错^[12 ,43] ,这表明在 SiC 纳米棒中还存在大量的层错. 此外 ,我们没有观察到来自 SiC 的其他晶型的衍射峰.

为了解聚合物热裂解得到的 SiC 纳米棒的光学性质 ,测量了室温光致发光光谱 ,如图 3 所示. 在发光谱中观察到 378 nm (3.3 eV) 处强且锐的紫外发射和 450—600 nm 范围的绿色可见发光两个主要的发

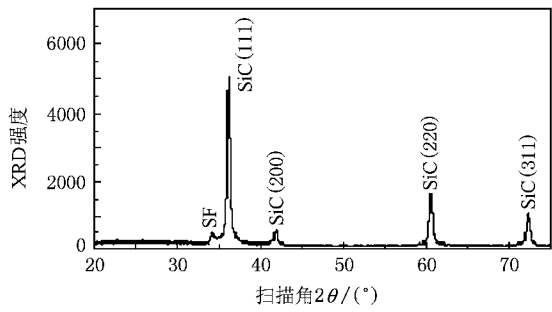


图 2 SiC 纳米棒的 XRD 谱

光峰. 其中 ,高能侧的发射峰为一个窄带发射 ,发射峰的半高宽约为 6 nm. 而 450—600 nm 范围的宽发射带的半高宽达 40 nm ,在半导体材料中 ,如此宽的发射一般为缺陷态的发光 (如位错、空位等) ,通常这些缺陷发光能量范围在 1.9—2.3 eV^[14 ,15]. 同时考虑到 3C-SiC 带隙能量 ($E_{g\text{3C-SiC}} = 2.4 \text{ eV}$) ,450—600 nm 范围宽的可见发光可能来自缺陷态及 3C-SiC 的带边复合^[16]. 在室温下 ,肉眼可以观察到样品的绿色可见发光 ,从发光谱中观察到高能侧的紫外发射的强度要比可见发光强 5 倍之多. 这强且锐的紫外发射的能量要远高于 3C-SiC 的带隙能量 ,在 3C-SiC 中未见对该能量位置处发光的报道. 通常 ,纳米结构 SiC 的高强度发光归因于量子限域效应引起的能带结构调制 ,从而表现出直接带隙特性 ,使发光增强^[17]. 但本文制备的纳米棒尺寸较大 ,不会产生明显的量子限域效应. 在多孔 SiC 中发光的增强来源于 Si-H ,C-H 等表面态 ,发光能量一般低于带隙能量^[18 ,19]. 另外 ,激光热解化学气相沉积的纳米 SiC 粉的发光与其表面的 SiO_x 有关 , SiO_2 膜中由于氧空位的存在会产生 3.26 eV 的发光^[20 ,21] ,而本文制备的 SiC 纳米棒是在高纯 N_2 的环境下合成的 ,因此不存在氧空位. 综上可知 ,SiC 纳米棒的强紫外发射不是来自 3C-SiC ,也不同于上述的发光机理. 可是在 XRD 谱中除了 3C-SiC 和堆垛层错外 ,并没有观察到其他晶型的衍射峰.

为研究紫外发光的来源 ,利用 HRTEM 对样品结构进行进一步的表征 ,图 4 为样品 HRTEM 照片. 从图 4 可以清晰地观察到在 SiC 纳米棒中包含有大量集中的堆垛层错 ,层错的形成方向与晶体生长的 [111] 取向相垂直. 仔细观察图 4 中的堆垛层错结构 (内插图) ,发现层错为三个分子层的连续错位 ,即 3SF 结构 ,厚度约为 1.5 nm. 这一结果与 XRD 谱中观察到的结果一致 ,强紫外发射可能来自该三层堆

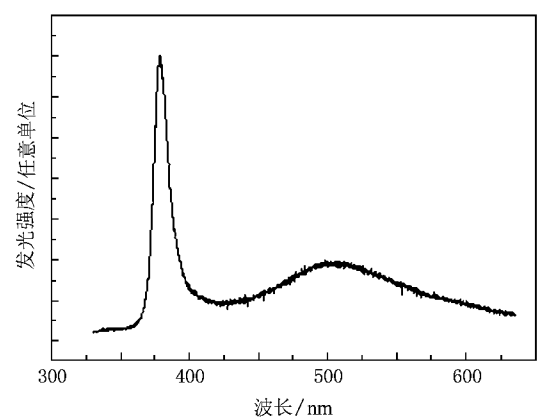


图 3 SiC 纳米棒的室温光致发光谱

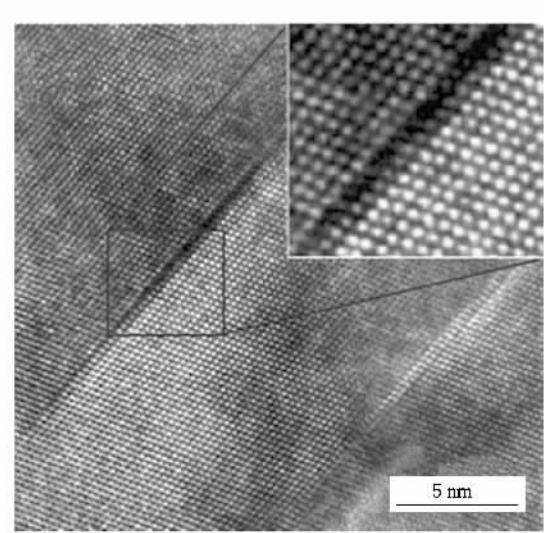


图 4 SiC 纳米棒的 HRTEM 照片 内插图选择区域的放大照片

垛层错结构.

考虑 SiC 同质多型的结构特点和层错形成的机理 图 5 给出 SiC 常见晶形和 3C-SiC 中层错的结构图. 一般采用 Hägg 符号来描绘晶体结构和堆垛层错. 这种符号体系认为所有的 SiC 单晶无外乎是由两种 Si—C 双分子层相互堆垛而成, 一种为标准的四面体结构(用正号表示), 另一种是密堆积的孪晶四面体(用负号表示)^[22]. SiC 主要有以下五种多型结构 3C- 2H- 4H- 6H- 和 15R-SiC, 差别仅在于 Si-C 双分子层的堆垛次序上. 3C- 2H- 4H- 和 6H-SiC 分别具有堆垛次序为 + + + + + + + + +, + - + - + - + - +, + + - - + + - - 和 + + + - - - + + + - - -, 如图 5(a) 所示. 3C-SiC 结构中的堆垛层错可被看作是将一个正号替换为负号. 因此, 一个层错可以表示为 + + + +

- + + + + (1SF), 若一个或两个层错被引入到第一个层错之上或之下, 可分别表示为 + + + - - + + + (2SF) 或 + + + + - - - + + + + (3SF), 如图 5(b) 所示. 注意到 1SF 2SF 和 3SF 分别具有与 2H- 4H- 和 6H-SiC 类似的结构. 其中 3SF 由于形成能低, 在热力学上比其他几种层错更易形成^[23], 但实际上由于它的形成需要三次相连粒子快速的断层滑动, 通常并不容易形成. 在我们的 SiC 纳米棒中, 大量的 3SF 的形成可能是由于独特的生长条件, 高温和液相外延生长会有助于热力学上形成能低的 3SF 形成. 因此, 在图 4 中观察到的三层堆垛层错具有与 6H-SiC 类似的结构, 也就是制备的 SiC 纳米棒为由宽的 3C-SiC ($E_{g3C-SiC} = 2.4\text{ eV}$) 阱层和薄的类似 6H-SiC ($E_{g6H-SiC} = 3.0\text{ eV}$) 结构的垒层构成的独特量子阱结构, 其中垒层厚度在 1.5 nm 左右, 为 6H-SiC 晶胞的 c 轴长度. 在 SiC 中, 六角结构的每一个顶点附近都存在自发极化, 在顶点处尤其强烈^[24]. 这种自发极化会在类 6H-SiC 纳米层中产生电偶极矩, 从而在类 6H-SiC 纳米层的两侧形成极性相反的电荷^[25], 在边界导带中形成势垒, 限制了类 6H-SiC 层中的电子, 因此电子会在类 6H-SiC 层中形成积累. 同时, 类 6H-SiC 层的厚度只有 1.5 nm 左右, 量子限域效应会引起发光峰位蓝移. 理论计算表明, 直径 1.5 nm 的 6H-SiC 在 380 nm 处会出现强而锐的发射峰^[26], 这与实验结果相符. 但在 XRD 谱中, 我们没有观察到 6H-SiC 的衍射峰. 这是由于 XRD 峰的形成至少需要几个完整的晶胞结构, 因而 1.5 nm 的薄层是不能被 XRD 探测到的. 基于上述分析, 我们初步认为, 378 nm 处 (3.3 eV) 的强紫外发射来源于 3C-SiC 纳米棒中的类 6H-SiC 层的发光, 即三层堆垛层错层的发光.

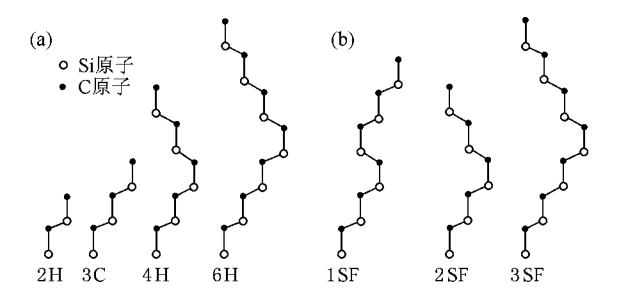


图 5 SiC 的常见晶形和 3C-SiC 中层错结构 (a) 2H- 3C- 4H- 6H-SiC 晶形结构 (b) 3C-SiC 中 1SF 2SF 3SF 层错的结构

为进一步确定发光机理, 我们利用时间相关单光子计数方法测量了 378 nm 发光峰的室温荧光衰

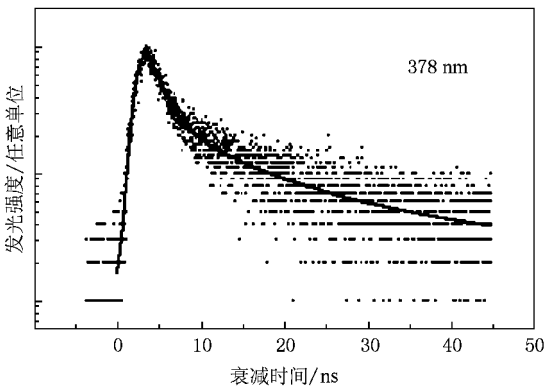


图 6 SiC 纳米棒在 378 nm 发光峰处的室温荧光衰减曲线

减曲线,仪器的分辨率为 100 ps,结果如图 6 所示.对荧光衰减曲线进行拟合后得到双指数衰减过程,衰减时间分别为 $\tau_1 = 1.0\text{ ns}$, $\tau_2 = 6.5\text{ ns}$. 荧光衰减过程为双指数衰减表明在辐射复合过程中存在多能级的跃迁.注意到约为 6.5 ns 的衰减时间要比 SiC 体材料的荧光寿命小两个数量级^[27],表明在 SiC 纳

米棒中主要的辐射复合过程是来自直接光学带隙的跃迁,因此发光得到增强.这是由量子限制效应引起的,这种限制会导致能带结构的显著调制,使能带由 SiC 的间接带隙转变为直接带隙,从而大大增加发光效率,并且带隙加宽,发光蓝移^[17].这种紫外发光是来自具有多能级的典型纳米结构,这与以上的讨论相一致.

4. 结 论

采用聚硅氮烷前驱体在高温常压下用热裂解的方法制备了 3C-SiC 纳米棒.在室温下观察到来自纳米棒的强而锐的紫外发射.利用 HRTEM 观察到在该结构中存在三层错位的堆垛层错,该层错具有与 6H-SiC 类似的结构.通过对荧光寿命的测量,进一步确定强的紫外发射来源于 3C-SiC 纳米棒中的三层堆垛层错的发光.这种纳米棒结构可为 SiC 材料在蓝紫光光致发光器件的研究和应用提供新思路.

[1] Tian J H , Han X , Liu G R , Long S Y , Qin J Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 643 (in Chinese) [田建辉、韩 旭、刘桂荣、龙述尧、秦金旗 2007 物理学报 **56** 643]

[2] Lü H L , Zhang Y M , Zhang Y M , Che Y , Wang Y H , Chen L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2871 (in Chinese) [吕红亮、张义门、张玉明、车 勇、王悦湖、陈 亮 2008 物理学报 **57** 2871]

[3] Hoffman L , Ziegler G , Theis D , Weyrich C 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 6962

[4] Matsumoto T , Takahashi J , Tamaki T , Futagi T , Mimura H , Kanemitsu Y 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 226

[5] Dai H J , Wong E W , Lu Y Z , Fan S S , Lieber C M 1995 *Nature* **375** 769

[6] Wu X C , Song W H , Huang W D , Pu M H , Zhao B , Sun Y P , Du J J 2001 *Mater. Res. Bull.* **36** 847

[7] Seeger T , Redlich P , Rühle M 2000 *Adv. Mater.* **12** 279

[8] Lu Q Y , Hu J Q , Tang K B , Qian Y T , Zhou G E , Liu X M , Zhu J S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 507

[9] Yu W , Cui S K , Lu W B , Wang C S , Fu G S 2006 *Chin. J. Semicond.* **27** 1767 (in Chinese) [于 威、崔双魁、路万兵、王春生、傅广生 2006 半导体学报 **27** 1767]

[10] Chang S , Sakai A 2004 *Mater. Lett.* **58** 1212

[11] Schaffer W J , Negley G H , Irvine K G 1994 *MRS Sym. Proc.* **339** 59525991

[12] Han W Q , Fan S S , Li Q Q , Liang W J , Gu B L , Yu D P 1997 *Chem. Phys. Lett.* **265** 374

[13] Lu Q Y , Hu J Q , Tang K B , Qian Y T , Zhou G E , Liu X M , Zhu J S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 507

[14] Choyke W J , Feng Z , Powell J A 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 3163

[15] Itoh H , Yoshikawa M , Nashiyama I , Okumura H , Misawa S , Yoshida S 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 837

[16] Wu X L , Siu G G , Stokes M J , Fan D L , Gu Y , Bao X M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1292

[17] Maeda Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1658

[18] Rittenhouse T L , Bohn P W , Hossain T K , Adesida I , Lindsay J , Marcus A 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 490

[19] Yu M B , Rusli , Yoon S F , Xu S J , Chew K , Cui J , Ahn J , Zhang Q 2000 *Thin Solid Films* **377—378** 177

[20] Siu G G , Wu X L , Gu Y , Bao X M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1812

[21] Song H Z , Bao X M , Li N S , Wu X L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 356

[22] Hägg G , Kemi A 1943 *Mineral. Geol.* **16** 1

[23] Iwata H P , Lindefelt U , Öberg S , Briddon P R 2003 *Phys. Rev. B* **68** 113202

[24] Qteish A , Heine V , Needs R J 1992 *Phys. Rev. B* **45** 6534

[25] Iwata H P , Lindefelt U , Öberg S , Briddon P R 2003 *Physica B* **340—342** 165

[26] Kassiba A , Makowska-Janusik M , Bouclé J , Bardeau J F , Bulou A , Herlin-Boime N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155317

[27] Bishop S G , Freitas J A 1990 *J. Cryst. Growth* **106** 38



Study of ultraviolet photoluminescence from SiC nanorods^{*}

Jin Hua^{1)†} Bu Fan-Liang¹⁾ Wang Rong¹⁾ Li Li-Hua¹⁾ Yang Wei-You²⁾ Zhang Li-Gong³⁾ An Li-Nan³⁾

¹⁾ *Department of Security and Prevention, Chinese People's Public Security University, Beijing 102416, China*

²⁾ *Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100083, China*

³⁾ *Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*

(Received 27 June 2008 ; revised manuscript received 4 September 2008)

Abstract

Silicon carbide (SiC) nanorods were synthesized via catalyst-assistant crystallization of amorphous silicon carbonitride. An intensive sharp photoluminescence peak at 378 nm was observed from the SiC nanorods. SEM , TEM , HRTEM and XRD was used to characterize the structure. XRD pattern showed that the nanorods are pure 3C-SiC containing stacking faults. The HRTEM image showed that the stacking faults were threefold stacking faults , which resembled the structure of 6H-SiC. We attribute the emission to these stacking faults , and discussed the emission mechanism.

Keywords : SiC , nanorods , photoluminescence

PACC : 6146 , 7840 , 7865P

^{*} Project supported by the Hundred Talents Program of Chinese Academy of Sciences , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372031) , the Natural Science and Technology Supporting Plan (Grant No. 2006BAK07B04) and the Applied Innovation Plan of the Public Security Department of China (Grant No. 2007YYCXGADX101).

[†] E-mail : jinhua@m165.com