SiC/SiO_2 核壳结构纳米线制备及光学性质研究

刘 霞[1,2*]，曹连振[1,2]，蒋 红[2]，宋 航[2]

(1. 潍坊学院 物理与光电工程学院，山东省多光子纠缠与操纵重点实验室，山东潍坊 261061；2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所，吉林 长春 130033)

摘要：采用简单的气固反应，在 Si 衬底上成功制备了 SiC 一维纳米材料。用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线电子能谱(EDX)、X 射线衍射谱(XRD)和光致发光谱(PL)等手段研究了材料的表面形貌、结构组成和光学性质。研究结果表明，制备的纳米材料为 SiC/SiO_2 核壳结构纳米线，在室温时发射中心波长分别为 380 nm 和 505 nm 的紫外峰和绿光带。经分析认为，波长 380 nm 的紫外峰来源于 SiO_2 中的 O 空位缺陷；而中心波长 505 nm 的绿光带则来源于受量子尺寸效应影响并包覆了 SiO_2 外壳的 SiC 内核。

关键词：SiC；SiO_2；核壳结构；光致发光(PL)

中图分类号：O522+.1；O462.3 **文献标识码**：A **文章编号**：1005-0086(2014)06-1115-04

Synthesis and photoluminescence propoerties of the SiC/SiO_2 core-shell nanowires

LIU Xia[1,2*], CAO Lian-zhen[1,2], JIANG Hong[2], SONG Hang[2]

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Multi-photon Entanglement and Manipulation, Department of Physics and Optoelectronic Engineering, Weifang University, Weifang 261061, China; 2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: Due to the indirect band gap structure, the light emission efficiency of SiC materials is usually very low, which limits the applications of SiC in optoelectronic devices. A lot of methods have been employed to improve the light emission efficiency of SiC materials, of which synthesizing SiC nano-structure materials would be an effective way. In our work, SiC/SiO_2 core-shell nanowires were synthesized on Si (100) substrate by the reaction of methane with silicon dioxide using iron as catalyst. The structural properties of the nanowires are characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). It can be seen that the nanowires have a diameter about 50 nm and length about 10 μm, and the nanowires consist of a 30 nm single-crystal β-SiC core and a 10 nm amorphous SiO_2 shell. The light-emitting properties of nanowires are studied by photoluminescence spectroscopy. A sharp ultraviolet peak at 380 nm and an intensive broad green band with defined maximum peak at 505 nm are observed in PL spectra of as-grown nanowires. According to analysis, the ultraviolet peak originates from the oxygen-vacancy defects in the SiO_2 shell and the broad green band comes from the SiC cores caused by quantum confinement effect.

Key words: SiC; SiO_2; core-shell; photoluminescence (PL)

1 引 言

作为重要的第 3 代宽带隙半导体材料，SiC 具有化学性质稳定、热膨胀系数小、导热系数高和耐磨性能好等特点，在蓝色、紫外半导体发光二极管以及可在复杂高温环境下工作的高能量和高频率电子器件和场发射显示器件等方面具有广泛的应用[1~5]。然而，由于 SiC 是间接带隙半导体材料，

* E-mail: liuxia@wfu.edu.cn

收稿日期：2014-01-08 修订日期：2014-03-27

基金项目：国家自然科学基金(11174224)、山东省高校科技发展计划(J13LJ54)和山东省科技发展计划(2013YD01016)资助项目

发光过程需要声子的参与，自身发光效率较低，因此限制了它在一些光电子器件特别是发光器件领域的应用[6]。研究表明，SiC 低维材料特别是低维核壳结构材料可以有效提高 SiC 材料的发光效率。已报道的用溶胶-凝胶[7]、物理气相沉积[8]和电弧放电[9,10]等方法制备的 SiC 核壳结构纳米材料，需要非常苛刻的温度等制备条件，并且在制备过程中容易引入一些不必要的杂质，限制了 SiC 纳米材料的合成及其实际应用。因此采用简单有效的方法制备 SiC 低维纳米材料，同时研究其尺寸和结构等因素对发光效率的影响是非常有必要的。

本文采用气固反应的方法，在 Si 衬底上制备 SiC/SiO_2 核壳结构纳米线。并研究核壳结构及量子限域效应等对纳米材料的光致发光(PL)性质的影响，进一步确认发光峰的来源，揭示发光强度改善的原因。研究结果对制备核壳结构材料和提高其它间接带隙材料的发光效率具有较好的借鉴意义。

2　实　验

2.1　材料制备

纳米材料的合成为铁催化剂辅助的气固反应过程，其中 CH_4 提供 C 源，SiO_2 纳米颗粒提供 Si 源和 O_2 源。具体实验步骤如下：首先，把 SiO_2 纳米颗粒粉末和 FCl_3 粉末混合于去离子水中，采用球磨搅拌处理的方法使之充分混合，并量取一定混合液涂覆到 Si 衬底上，真空下烘干，得到一层棕褐色薄膜。其次，在 300 sccm H_2 氛围下对薄膜进行退火处理，以去除 FCl_3 中的 Cl 元素，同时提高铁催化剂的活性。最后，在水平 Al_2O_3 管式炉中分别通入 30 sccm 和 50 sccm 的 CH_4 和 H_2，在 1 250 ℃ 的温度下合成纳米材料，生长时间约为 10 min。

2.2　材料表征

用扫描电子显微镜（SEM，Hitachi S-4800）和 X 射线电子能谱(EDX，SEM 自带)、X 射线衍射谱(XRD，Ricoh)和透射电子显微镜（TEM，JEM - 2010）表征材料的表面形貌和结构组成。用 PL 谱(Jobin-Yvon)和 PL 谱成像测量系统(PL-mapping)研究材料的光学性质。

3　实验结果与讨论

3.1　材料组成元素与结构

纳米材料的 SEM 结果如图 1 所示。可以看出，在 Si 衬底上合成了大量的纳米线。纳米线的长为 10 μm 左右，直径为 50 nm 左右（如图 1 内插图高分辨率 SEM 照片所示）。用 EDX 分析了纳米线的元素组成，结果如图 2 所示。EDX 结果表明，纳米线除了含有少量的 Fe 元素外（未标出），主要组成元素为 Si、C 和 O 元素，并且 Si、C 和 O 元素的原子百分比分别为 47.7、43.0 和 9.3%。其中 Si 和 O 元素的元素配比表明，合成的纳米线可能为 SiC/SiO_2 结构[11]。

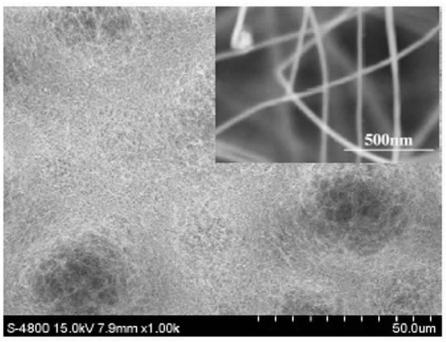


图 1　SiC 纳米材料的 SEM 照片

Fig. 1　SEM image of the SiC nano-materials

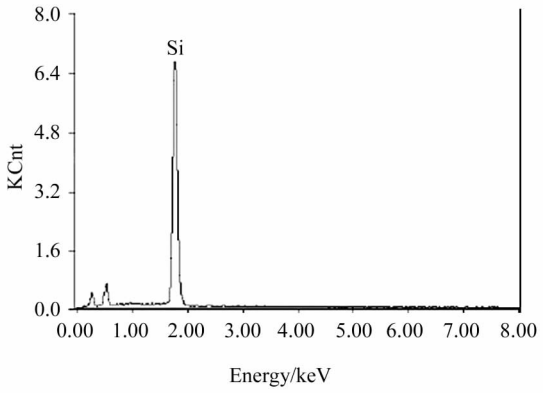


图 2　典型的 SiC 纳米材料的 EDX 能谱

Fig. 2　EDX data of the SiC nano-materials

为了进一步确定纳米材料的组成，对纳米线进行了 XRD 测试，测试结果如图 3 所示。可以看到，纳米线的 XRD (2θ) 主要有 3 个峰，衍射角度分别为 35.7°、41.4°和 60.0°。通过比对可知，分别对应 β-SiC 的(111)、(200)和(220)衍射面，证明合成的纳米材料为 β-SiC[12]。同时，XRD 图谱中有一个 2θ 角度等于 45.3° 的峰，此衍射峰对应 FeSi 相，说明在合成纳米线时，同时生成了 FeSi 相。另外，在 20° 位置还有一宽带存在，为非定形 SiO_2。TEM 进一步研究了纳米线的组成结构，表征结果如图 4 所示。由图可见，纳米线确实为核壳结构，其中内核尺度在 30 nm 左右，具有清晰的原子排列图案，间距为 0.25 nm，为 β-SiC (111)面的面间距，表明纳米线的优先生长方

向为[111]；而外壳为非定形物质，厚约 10 nm 左右。结合 EDX 和 XRD 的结果，确定为 SiO_2。

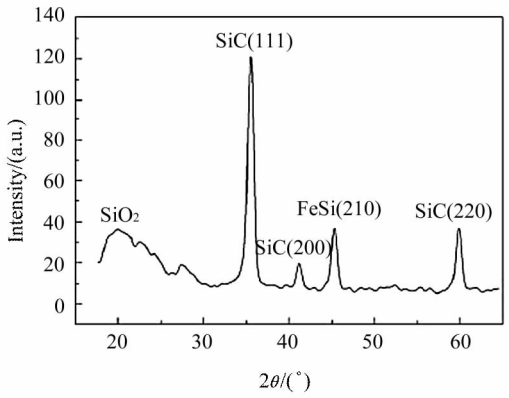


图 3　纳米材料的结果

Fig. 3　A typical XRD pattern of the nanowires

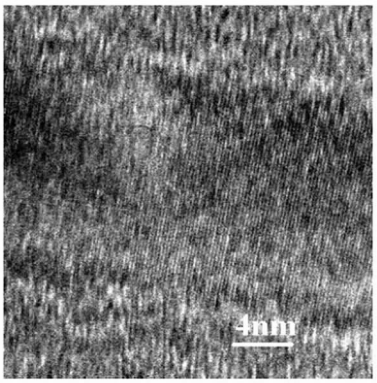


图 4　纳米材料的 TEM 照片

Fig. 4　TEM image of the nanowires

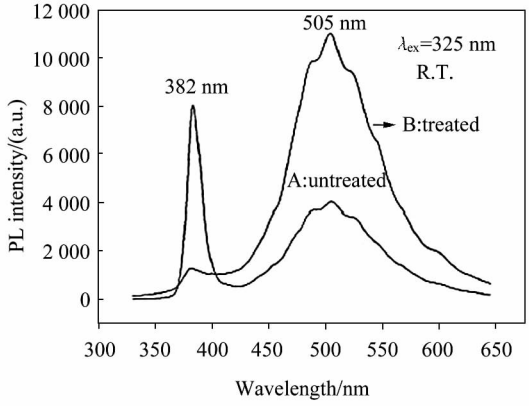
3.2　材料的 PL

采用微区 PL 谱技术，研究了纳米材料的光学性质。材料典型的 PL 谱结果如图 5(a)所示。研究表明，用激发波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器作为激发光源时，纳米材料发射 380 nm 的紫外光和中心波长约 505 nm(对应 2.45 eV 带隙)稳定高强度的宽带绿光。为了确认发光峰的来源，采用微区 PL 谱成像测量技术，拍摄了相应发光位置实时成像的照片。成像区域为 SEM 表征样品(图 1 所示)的任意一小区域，如图 5(b)所示。PL 谱成像的形貌与 SEM 表征的形貌一致，说明发光来自于纳米材料本身。同时还可以看到，He-Cd 激光器照射的区域可激发出高亮度的绿光。

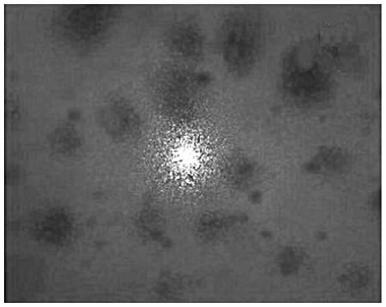
另外，制备的纳米材料具有高的发射强度。我们认为，主要有两方面的原因：一是 SiC 内核外面包覆的宽带隙 SiO_2 薄层的作用，根据文献报道[13]，在纳米核壳结构材料的内核外包覆一层 SiO_2 薄层，可以有效提高内核的发射效率；二是纳米材料的弱量子限域效应的影响，根据 TEM 结果可知，SiC 内核的尺寸都在 30 nm 左右，会受到弱量子限域效应的影响，可以有效地调制纳米材料的发光波长和效率[14,15]。

3.3　发光峰起源

由 PL 谱可知，SiC/SiO_2 核壳结构纳米材料有两个发光峰，分别是 380 nm 的紫外峰和中心波长约为 505 nm 的绿光带；且绿光带发光强度较强，肉眼可辨。根据文献报道[13,16,17]，380 nm 的紫外峰可能来自于 SiO_2 外壳中的 O 空位缺陷。在制备纳米材料时，不可避免的使 SiO_2 中存在 O 空位缺陷。而中心波长为 505 nm 的绿光带，可能来自于 SiC 内核中的 C 空位缺陷。



(a)



(b)

图 5　典型的 SiC 材料(a) PL 和(b) 相应的光谱成像照片

Fig. 5　(a) PL spectrum and (b) PL-mapping image of the SiC materials

为了确认发光峰的来源，把制备的样品在 O_2 和 Ar 的混合气体氛围下进行退火处理。经 PL 测试发现，380 nm 紫外峰随退火时间的增加发光强度逐渐减小直至完全消失，而中心波长为 505 nm 绿光带的强度却不断增大，结果如图 5 (a)所示。因此认为，380 nm 的发光峰来自于 SiO_2 外壳中的 O 空位缺陷是合理的，而认为绿光带来自于 SiC 内核中的 C 空位缺陷则是讲不通的。我们知道，β-SiC 体材料的波长约 530 nm (对应禁带宽为 2.3 eV)，不同于纳米材料的发光峰 505 nm，即纳米材料的发光峰相对于体材料有明显的蓝移现象。参考 TEM 的表征结果，SiC 内核约 30 nm，可能存在弱的量子限域效应，因而在发光时会有一定的蓝移。也就是说，中心波长为 505 nm 的发光峰源于受弱量子限域效应影响的 SiC 内核。

4 结 论

采用简单的气固反应，在 Si 衬底上成功制备了 SiC 一维核壳结构纳米材料，并研究了材料的表面形貌、结构组成和光学特质。实验结果表明，制备的纳米材料为 SiC/SiO_2 核壳结构纳米线，且纳米线在室温时发射中心波长分别为 380 nm 和 505 nm 的紫外峰和绿光带。分析认为，波长 380 nm 的紫外峰和中心波长 505 nm 的绿光带分别源于 SiO_2 中的 O 空位缺陷和受到量子尺寸效应影响明显的 SiC 内核。研究结果对提高其它间接带隙材料的发光效率具有较好的借鉴意义。

参考文献：

[1] Kim P, Lieber C M. Nanotube Nanotweezers[J]. Science, 1999, **286**(5447): 2148-2150.

[2] Feng X L, Matheny M H, Zorman C A, et al. Low voltage nanoelectromechanical switches based on silicon carbide nanowires[J]. Nano Letters, 2010, **10**(8): 2891-2896.

[3] Lee K M, Choi T Y, Lee S K, et al. Focused ion beam-assisted manipulation of single and double β-SiC nanowires and their thermal conductivity measurements by the four-point-probe 3-ω method[J]. Nanotechnology, 2010, **21**(12): 125301.

[4] Chen Y Q, Zhang X N, Zhao Q, et al. P-type 3C-SiC nanowires and their optical and electrical transport properties[J]. Chemical Communications, 2011, **47**(22): 6398-6400.

[5] Choi J H, Romain L L, Bano E. Theoretical study of thermoelectric properties of SiC nanowires[J]. Materials Science Forum, 2011, **717－720**: 561-564.

[6] Zekentes K, Rogdakis K. SiC nanowires: material and devices[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011, **44**(13): 133001.

[7] Li G M, Burggraf L W, Shoemaker J R, et al. High-temperature photoluminescence in sol-gel silica containing SiC/C nanostructures[J]. Applied Physics Letters, 2000, **76**(23): 3373-3375.

[8] Dai H J, Wong E W, LuZ H, et al. Synthesis and characterization of carbide nanorods[J]. Nature, 1995, **375**: 769-772.

[9] Seeger T, Kohler-Redlich P, Ruhle M. Synthesis of nanometer-sized SiC whiskers in the arc-discharge[J]. Advanced Materials, 2000, **12**(4): 279-282.

[10] Li Y B, Xie S S, Zou X P, et al. Large-scale synthesis of β-SiC nanorods in the arc-discharge[J]. J. Crystal. Growth, 2001, **223**(1-2): 125-128.

[11] Wu X L, Siu G G, Stokes M J, et al. Blue-emitting β-SiC fabricated by annealing C60 coupled on porous silicon [J]. Appl. Phys. Lett., 2000, **77**(9): 1292-1294.

[12] Cao L Z, Jiang H, Song H, et al. SiC/Si_2 core-shell nanowires with different shapes: Synthesis and field emission properties[J]. Solid State Communications, 2010, **150**(15-16): 794-798.

[13] Cao L Z, Song H, Jiang H, et al. Synthesis and Photoluminescence of Silica Nanowires Grown on Si Substrate[J]. J Inorg Organomet Polym, 2011, **21**(4): 823-826.

[14] Guo Y P, Zheng J C, Wee A T S, et al. Photoluminescence studies of SiC nanocrystals embedded in a SiO_2 matrix [J]. Chemical Physics Letters, 2001, **339**(5-6): 319-322.

[15] MA Zi-xia, LI Qing-shan, ZHANG Li-chun, et al. Structure and photoluminescence properties of ZnO nanorods grown by the two-step method[J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2012, **23**(5): 819-823.
马自侠，李清山，张立春，等. 两步法生长 ZnO 纳米棒的结构及其发光特性[J]. 光电子·激光, 2012, **23**(5): 819-823.

[16] Heitmann J, muller F, Zacharias M, et al. Silicon nanocrystals: size matters[J]. Advanced Materials, 2005, **17**(7): 795-803.

[17] Cao L Z, Liu X, Jiang H, et al. Photoluminescence Studies of SiC/SiO_2 Aloetic-Shaped Nanowires[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, **14**(5): 3928-3931.

作者简介：
刘 霞 (1982－)，女，山东日照人，博士，主要从事半导体纳米材料的制备、表征及光电性质的研究.