

文章编号: 1000-7032(2009)02-0219-04

聚合物前驱体制备层状 SiC 纳米棒的光学性质

金 华¹, 李锦涛¹, 张立功², 郑著宏², 安立楠², 申德振²

(1. 中国公安大学 安全防范系, 北京 102614;
2. 中国科学院 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要: 采用聚硅氮烷前驱体在高温常压下热裂解方法制备了 SiC 纳米棒。透射电镜图表明 SiC 纳米棒中包含有独特的层状结构, 电子能谱表明 SiC 纳米棒中的 C:Si 组分比接近 1:1。用 X 射线衍射和喇曼光谱表征了 SiC 纳米棒的结构和成分, 层状结构为 6H-SiC 和 3C-SiC 交替形成所致。利用光致发光谱在该层状结构中观察到强的紫外发射, 认为强而锐的紫外发射峰是来源于厚度比较均一的 6H-SiC 层。

关 键 词: SiC; 纳米棒; 层状结构; 光致发光

中图分类号: TN304.2; O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

从碳纳米管发现以来, 纳米线、纳米棒、纳米管等一维材料的制备和表征就成为重要的研究领域。一维材料的光学、电学、力学和磁学等性质因维度和尺寸效应而表现出与体材料不同的性质, 在光电子和非线性器件方面有重要的应用意义。SiC 是一种宽带半导体材料, 具有硬度高、击穿场强高、热导率大、电子迁移率大、抗辐照能力强和化学稳定性好等特性^[1~3], 在光电子材料领域, 特别是在蓝紫光 LED 研究方面有潜在的应用价值。近几年来, 一维 SiC 纳米线、纳米棒的制备日趋成熟, 如碳管限制生长法^[4], 化学气相沉积法^[5,6], 电弧法^[7]和高压低温反应法^[8]等, 但不同制备方法得到的 SiC 材料结构及光学性质差异都很大。本文采用聚合物前驱体高温热裂解方法制备了具有独特层状结构的 SiC 纳米棒。通过 X 射线衍射、拉曼光谱技术研究了该 SiC 纳米棒中的层状结构为 3C-SiC 和 6H-SiC 交替结构, 利用荧光光谱技术研究了纳米棒的光学特性, 并观察到 378 nm 处较强的紫外发射。

2 实 验

采用聚合物前驱体(聚硅氮烷 Ceraset TM, Kion Corporation)在 Fe 触媒作用下高温 1 700 °C

热裂解方法制备 SiC 纳米棒。制备过程主要包括三个步骤: 首先将聚合物前驱体聚硅氮烷放入 Al₂O₃ 坩埚中, 在 260 °C 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 3% 的 FeCl₂ 粉末作为催化剂, 在 1 700 °C, N₂ 气流中高温热裂解。经过 2 h 退火后, 聚硅氮烷粉末转化为 SiC 纳米棒, 具体工艺已在文献[9]中报道。

用扫描电子显微镜 (JSM 6301, JEOL) 和透射电子显微镜 (JEM 200CX, JEOL) 观察了样品的形貌结构; 用电子能谱 (EDX) 确定样品成分; 用 X 射线衍射仪 (D/MaxRB, Rigaku) 对样品结构进行分析; 用微区拉曼光谱仪 (UV lamb Micro-Raman, Jobin Yvon) 测量了样品的拉曼光谱和光致发光谱, 其中, 拉曼光谱激发源为 Ar⁺ 激光器的 488 nm 激光线, 输出功率为 30 mW, 光致发光谱的激发源为 He-Cd 激光器的 325 nm 激光线, 输出功率为 5 mW。

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(a) 为 SiC 纳米棒的扫描电镜照片, 可以看出纳米棒的直径在 80 ~ 100 nm, 长度在几个微米。图 1(b) 为单根 SiC 纳米棒的透射电镜照片, 观察到 SiC 纳米棒中包含有独特的层状结构, 这种层状结构是由大量的几个纳

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-11-24

作者简介: 金华(1978-), 女, 吉林长春人, 主要从事低维半导体物理的研究。

E-mail: jinhua@m165.com, Tel: (010)83906323

米厚的平行层交叠构成的。电子能谱(EDX)显示样品中只有硅和碳两种元素。与标准的碳化硅的EDX谱比较,确定该碳化硅纳米棒的Si:C原子组成比接近于1:1。

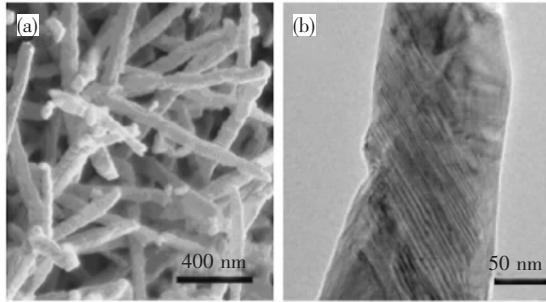


图1 SiC 纳米棒的扫描电镜(a)和透射电镜(b)照片
Fig. 1 SEM (a) and TEM (b) image of SiC nanorods produced by pyrolysis of polymer

SiC 具有很多的异构体,在化学计量成分相同的情况下具有不同的晶体结构,多型体的区别仅在于每一 Si-C 原子堆垛次序不同,包括:立方密堆积闪锌矿结构、六角密堆积纤锌矿结构及菱形结构。常见的结构有立方晶 β -SiC(3C-SiC) 和六方晶 α -SiC, 六方晶硅碳原子的层错不同主要又分为 2H-SiC, 4H-SiC 和 6H-SiC 等晶型。X 射线衍射(XRD)图样是确认材料的基本晶型的重要手段,为此我们测量了样品的 X 射线衍射图样,结果如图 2 所示。

在 XRD 谱中观察到四个强衍射峰,它们分别对应 3C(立方)晶型的(111)面(35.64°),(200)面(41.4°),(220)面(59.94°)和(311)面(71.6°)的衍射峰。另外在 34° 附近还存在一弱的衍射峰,

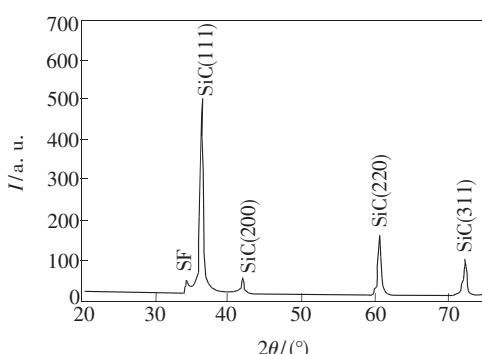


图2 碳化硅纳米棒的 XRD 衍射谱
Fig. 2 XRD pattern of SiC nanorods produced by pyrolysis of polymer

有文献指出它们对应了表面的堆垛层错^[10,11]。我们没有观察到来自其它晶型的明显的衍射峰。考虑到 X 射线衍射给出的信息主要取决于与材料表层的晶格结构的相关晶面衍射。为了进一步了解聚合物热裂解得到的 SiC 纳米棒的性质,我们测量了它的 Raman 光谱。

图 3 为 SiC 纳米棒的室温 Raman 光谱。从 Raman 谱中我们观察到三个中心分别在 $508, 787, 967\text{ cm}^{-1}$ 的峰。通过 Lorentz 线型拟合,不对称的 787 cm^{-1} 的峰可以进一步分解为 $760, 783, 794\text{ cm}^{-1}$ 峰,而 967 cm^{-1} 的峰则包含 $964, 971\text{ cm}^{-1}$ 两个峰。对这些 Raman 峰进行对照后,发现 508 cm^{-1} 处的宽带, $760, 783, 964\text{ cm}^{-1}$ 的 Raman 峰完全对应 6H-SiC^[11], 而位于 $794, 971\text{ cm}^{-1}$ 的峰则与 3C-SiC^[12] 对应。这表明纳米棒中包含两种结构:6H-SiC 和 3C-SiC。而透射电镜观察到的层状结构可能正是由这两种晶型的 SiC 交替生长所构成的。

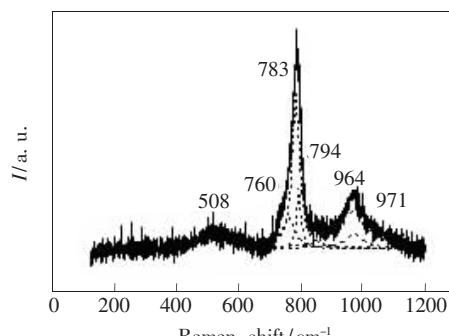


图3 SiC 纳米棒的室温 Raman 光谱
Fig. 3 Raman spectra of SiC nanorods at room temperature

为进一步研究这种层状结构 SiC 纳米棒的光学性质,测量了 SiC 纳米棒的室温发光光谱,如图 4 所示。在发光谱中观察到两个主要的发光峰: 378 nm (3.3 eV) 处强且锐的紫外发射和 $450 \sim 600\text{ nm}$ 的绿色可见发光,而且紫外发光峰的强度要比可见发光强 4 倍之多。其中,高能侧的发射峰为一窄带发射,发射峰的半峰全宽约为 6 nm ,且发射的光子能量要高于体 6H-SiC (3.0 eV) 的带隙能量。我们认为发光的增强和明显的蓝移是来源于纳米尺寸 6H-SiC 的量子限制效应(一维限制),初步认为高能侧发射峰对应于厚度比较均匀的 6H-SiC 层的带边激子或自由电子-空穴复合发光。而 $450 \sim 600\text{ nm}$ 的宽发射带的半峰全宽达

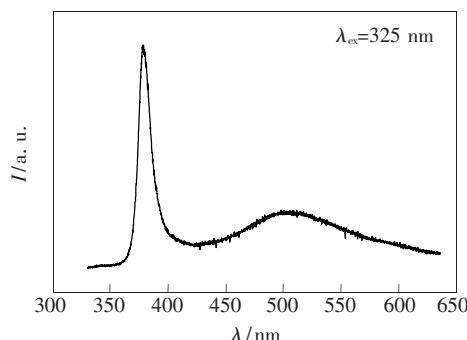


图 4 SiC 纳米棒的室温光致发光光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectrum of SiC nanorods under excitation of He-Cd laser at room temperature

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在 1.9~2.3 eV^[13,14]。同时考虑到 3C-SiC 带隙能量($E_{g(3C-SiC)} = 2.4 \text{ eV}$),450~600 nm 宽的可见发光可能来自缺陷态及 3C-SiC 的带边复合^[15]。

4 结 论

采用由聚硅氮烷前驱体在高温常压下热裂解的方法制备了具有独特层状结构的 SiC 纳米棒。利用 EDX、XRD 和喇曼光谱测量表明合成的 SiC 纳米棒中层状结构为 6H-SiC 和 3C-SiC 交替形成带来的。并且在该结构中观察到 378 nm 强的紫外发射,为 SiC 材料在蓝紫光 LED 研究方面提供了新思路。

参 考 文 献:

- [1] Casady J B, Johnson R W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications [J]. *Solid-State Electronics*, 1996, **39**(10):1409-1422.
- [2] Schaffer W J. In diamond, silicon carbide and nitride wide band gap semiconductors [J]. *MRS Symposium Proceedings*, 1994, **339**:595-599.
- [3] Morkoc H. Large band gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor-device technologies [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(3):1363-1398.
- [4] Dai H, Wong E, Lu Y, et al. Synthesis and characterization of carbide nanorods [J]. *Nature*, 1995, **375**(6534):769-772.
- [5] Wu X, Song W, Huang W, et al. Simultaneous growth of α -Si₃N₄ and β -SiC nanorods [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**(5-6):847-852.
- [6] Zhou X, Wang N, Lai H, et al. Surface conditioning of chemical vapor deposited hexagonal boron nitride film for negative electron affinity [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(1):28-30.
- [7] Seeger T, Redlich P, Rühle M. Synthesis of nanometer-sized SiC whiskers in the arc-discharge [J]. *Adv. Mater.*, 2000, **12**(4):279-282.
- [8] Lu Q, Hu J, Tang K, et al. Growth of SiC nanorods at low temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(4):507-509.
- [9] Burton J C, Sun L, Poprathistic M, et al. Spatial characterization of doped SiC wafers by Raman spectroscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(11):6268-6273.
- [10] Han W. Continuous synthesis and characterization of silicon carbide nanorods [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **265**(3-5):374-378.
- [11] Lu Q Y. Growth of SiC nanorods at low temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(4):507-509.
- [12] Feng Z C, Mascarenhas A J, Choyke W J, et al. Raman scattering studies of chemical-vapor-deposited cubic SiC films of (100)Si [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(6):3176-3186.
- [13] Choyke W J, Feng Z C, Powell J A. Low-temperature photoluminescence studies of chemical-vapor-deposition-grown 3C-SiC on Si [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(6):3163-3165.
- [14] Itoh H, Yoshikawa M, Nashiyama I, et al. Photoluminescence of radiation induced defects in 3C-SiC epitaxially grown on Si [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(2):837-839.
- [15] Wu X L, Siu G G, Stokes M J, et al. Blue-emitting-SiC fabricated by annealing C₆₀ coupled on porous silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(9):1292-1294.

Optical Properties of SiC Nanorods with Sandwich Structure Synthesized by Pyrolysis of Polymer

JIN Hua¹, LI Jin-tao¹, ZHANG Li-gong², ZHENG Zhu-hong², AN Li-nan², SHEN De-zhen²

(1. Security and Prevention Department, Chinese People's Public Security University, Beijing 102416, China;

2. Key Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: Silicon carbide (SiC) is known for its wide-band-gap electronic structure as well as excellent thermal and mechanical properties, thus is potentially useful for applications in high-temperature electronics and short-wavelength optics. However, applications of SiC in optical devices are limited by its indirect band gap nature, which results in very low light emission efficiency. In this paper, SiC nanorods were synthesized via catalyst-assistant crystallization of amorphous silicon carbonitride. And an intensive sharp photoluminescence at 378 nm and a weak broad emission band from 450 nm to 600 nm from SiC nanorods were observed at room temperature. The SEM image revealed that the SiC nanorods are of 80 ~ 100 nm in diameter and several micrometers in length. The TEM image showed that the nanorods contain a fairly large amount of sandwich structures. In order to confirm the structure of SiC nanorods, the XRD pattern and the micro-Raman spectra were employed. And the XRD pattern demonstrated that the nanorode consists of 3C-SiC as a sole type of crystalline with a plenty of stack fault, and no trace indicates a 6H-SiC polytypes. However the micro-Raman spectra give three scattering peaks at 508, 787 and 967 cm⁻¹. Using Lorentz peak fitting, we found that it contains two series of peaks. One series of peaks were at 794 and 971 cm⁻¹, corresponding to 3C-SiC. The other are at 508, 760, 783 and 964 cm⁻¹, corresponding to 6H-SiC. So the results of XRD and Raman indicated that the sandwich structures are assembled by 6H-SiC and 3C-SiC. And the intensive sharp photoluminescence at 378 nm and a weak broad emission band from 450 nm to 600 nm might origin from 6H-SiC and 3C-SiC, respectively. The nanorods, which could possibly be assembled into nanostructures capable with strong ultra-violet light emitting, would be useful for short wavelength nanodevices.

Key words: SiC; nanorod; sandwich structure; photoluminescence

CLC number: TN304.2; O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 3250F; 7855

Document Code: A