

# 超长六角多型纳米 SiC 晶须的光学性质\*

张洪涛<sup>1,2,†</sup> 陈 坤<sup>1</sup> Lemmer U<sup>2</sup> Bastian G<sup>2</sup>

(1 湖北工业大学电气与电子工程学院 通信工程系, 武汉 430068)

(2 College of Electronics and Information Technology, Karlsruhe University 76121, Germany)

**摘要:** 采用改进的 PECVD 技术首次制备出六角多型 SiC 纳米晶须. 高分辨率电镜观察其直径在 18~50nm 之间, 长度为 0.3 $\mu$ m~6mm. Raman 光谱表明它是六角多型(4H)纳米 SiC 晶须. 紫外光激发出现高强度蓝光发射. 同时在 550~620nm 和 700~750nm 处分别出现两宽带发射, 经计算其中蓝光发射带, 4H-SiC 带隙为 3.98eV, 这一发光现象与量子力学计算结果不符, 说明了 SiC 晶须光学性质的特殊性.

**关键词:** 纳米晶须; 六角多型 SiC; 光学性质; 量子光学

**PACC:** 4250; 7855; 7865V

**中图分类号:** TP211

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)S0-0117-03

## 1 引言

超长晶须状纳米六角 SiC 是一种新型的宽带半导体材料. 因为它可以用于紫外探测器等领域, 所以它的光学性质一直受到人们的关注, 但它的光学性质研究情况尚未见报道. 采用改进的 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)方法我们制备出直径非常细的晶须状纳米 SiC<sup>[1]</sup>. 经过 Raman 光谱测定, 发现它具有六角多型 SiC 晶体结构<sup>[2~5]</sup>.

## 2 实验

为测试晶须状纳米 SiC, Raman 光谱采用 487.9nm 的 Ar<sup>+</sup> 激光激发; 紫外激发光谱测试在 RF-5301 紫外光谱仪上进行, 激发光源波长范围是 220~700nm; 高分辨率电镜(HRTEM)分析在 HITACHI-8100 电镜上进行.

## 3 结果与讨论

图 1 是 SiC 的 HRTEM 电镜显微像. 可以看到晶须状纳米 SiC 的直径为 18~30nm, 直径均匀分布. 长度大部分在 0.3 $\mu$ m~6mm 之间. 从 HRTEM 可以观察到纳米晶须中间有明显的螺旋, 因此推断纳米晶须是螺旋状生长<sup>[1]</sup>的, 这是六角多型生长的直接证据. 图 2 是纳米 SiC 晶须的电子衍射图(TEM).

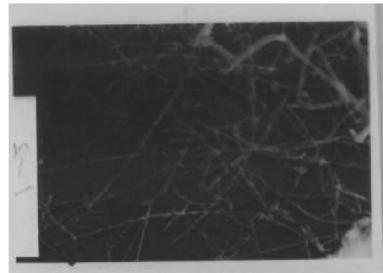


图 1 晶须状六角 SiC 的 HRTEM 显微像 其直径为 18~50nm, 长度为 0.3 $\mu$ m~6mm.

Fig. 1 HRTEM micro-photo of 4H silicon carbide nanorod with diameter range from 18~50nm and length range from 0.3 $\mu$ m~6mm

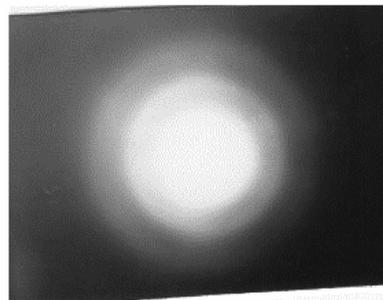


图 2 纳米 SiC 晶须的 TEM

Fig. 2 TEM photo of SiC nanorod

图 2 中是纳米晶须衍射环, 根据它并不能确定纳米 SiC 晶须的多型性. 从图中可以看到纳米晶须

\* 湖北省教育厅重大项目(批准号:2001Z01007), 湖北工业大学博士科研启动基金, 湖北省教育厅重点项目(批准号:D200614002), 湖北省教育厅国际交流合作项目(批准号:鄂教外 2006[5]), 教育部重点科技项目(批准号:教育部 206095)和教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

† 通信作者. Email: zhongtaoz@yahoo.com.cn

2005-10-11 收到, 2006-01-09 定稿

的衍射环中隐约出现衍射斑点,这可能是纳米晶须具有一维结晶的有力证据.

图 3 是它的 Raman 光谱.由图 3 可见它有两个特点:一是出现了六角 SiC 的光发射声子宽化峰;二是与六角 SiC 晶体的 Raman 光谱相比,出现显著蓝移.其纵向光学声子峰从 760cm 蓝移到 798cm<sup>-1</sup>,而横向光学声子蓝移到 978cm<sup>-1</sup>.

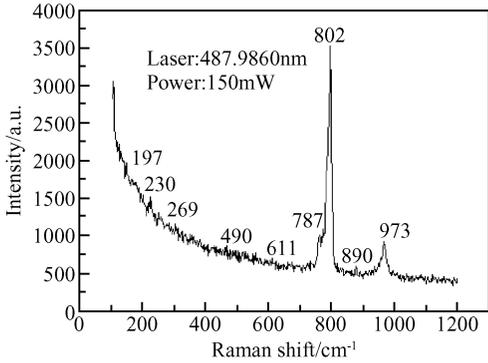


图 3 晶须状六角 SiC 的 Raman 光谱  
Fig.3 Raman spectrum of SiC

表 1 是六角 SiC 晶片的光学声子模和纳米晶须状 SiC 的光学声子模对比.可见是比较吻合的.我们把 Raman 光散射谱测试范围移到 1200 ~ 2400cm<sup>-1</sup>,其中没有发现任何其他散射峰,即没有石墨、碳纳米管或其他物质出现.这表明所制备的纳米 4H-SiC 晶须是非常纯的.图 4 是它的紫外光激发谱.强度极高的发光出现在 362nm 之处,计算其禁带宽度为 3.98eV,带隙显著展宽.另一特征是随

表 1 集成电路用 4H-SiC 晶片和纳米 4H-SiC 超长晶须的光学声子振动模

Table 1 Acoustic modes of 4H-SiC chip and ultralong nanorod 4H-SiC

4H-SiC 晶片峰 Raman 位移/cm <sup>-1</sup>	Mode symmetry
195.5	E2 planar acoustic(TA)
203.5 205.0	E2 planar acoustic(TA)
266.0	E1 planar acoustic(TA)
610.5 609.5	A1 axial acoustic(LA)
777.0 770.0	E2 planar optic(TO)
797.5	E1(TO)
967.0 970.0	A1(LO)
Refs.[2~4]	
4H-SiC 纳米晶须 Raman 位移/cm <sup>-1</sup>	Mode symmetry
201.0	E2 planar acoustic(TA)
230.0	E1 planar acoustic(TA)
269.0	E2 planar acoustic(TA)
611.0	A1 axial acoustic(LA)
788.0	E2 planar optic(TO)
801.0	E1(TO)
890.0	A1 axial optic(LA)
973.5	A1(LO)
实测	

紫外激发光的波段增加,发光峰蓝移幅度不大,即激发波长分别是 240 和 250nm 紫外光,可见 240nm 激发与 250nm 激发产生发射峰蓝移.在 550 ~ 620nm 和 700 ~ 750nm 处出现两个高强度宽带发射.其中蓝光发射比文献[6]报道的多孔 SiC 阴极发光又大很多,这是目前我们所了解的关于 SiC 的最短波长的发光,是典型的量子限域效应.同时我们采用量子限域效应理论经过计算,这一展宽范围不符合这一理论,说明一维量子线的光学效应是独特的.

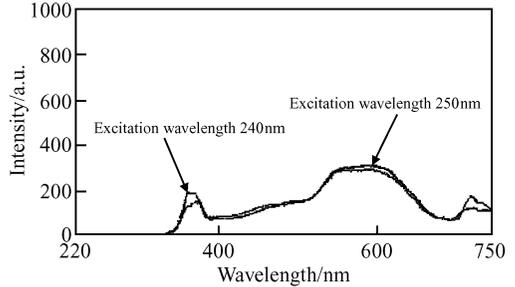


图 4 晶须状六角 SiC 的紫外激发谱  
Fig.4 UV excited spectra with high strength luminescence

4H-SiC 的 Ry 能量和 Bohr 半径可以通过量子力学公式计算<sup>[7~9]</sup>.

$$a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2 \quad (1)$$

其折合质量  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_h}$ .对 4H-SiC 的空穴有效质量,以往不同的半导体物理文献有两个不同的数值,一为  $m_h = 1.2m_0$ ;另一个为  $3.5m_0$ .此处把介电常数设为:  $\epsilon_0 = 10.23$ ,并取相应的  $m_1$  和  $m_t$ ,得  $m_c = \sqrt{m_1 m_t} = 0.61m_0$ ,此处  $m_h$  采用前者,  $M = 1.8m_0$ .按照这一公式计算的 4H-SiC 的等效 Bohr 半径很小,  $a_B = 2.45nm$ .若取  $m_1 = 1.5m_0$ ,则 Bohr 半径更小.这解释了纳米 SiC 很难观察到量子效应的原因.根据前者,可以判断晶须的部分直径在强限域状态.

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{8uR^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry} \quad (2)$$

其中  $u$  是折合质量;  $R$  是纳米晶半径;  $\epsilon$  是 SiC 的低频介电常数;  $E_{Ry} = e^2/4\pi\epsilon_0 a_B$ ,对应体激子 Bohr 半径  $a_B$  的有效里德伯(Rydberg)能量.

$$\mu = m_c m_h / (m_c + m_h) \quad (3)$$

据此可以计算纳米 SiC 的量子限域效应带来的带隙增宽.

$$\Delta E_{1s1s} = 11.528meV \quad (4)$$

要比里德伯(Rydberg)能量低.产生一个未束缚的 e-h 对需要的最小能量表达式为:

$$E_g^{eff} = E_g + \Delta E_{1s1s} = 3.3115eV \quad (5)$$

有效束缚能对应的第一激子能量为:

$$Ry^{\text{eff}} = Ry^* \left[ 1 + \left( 1 - \frac{\mu}{M} \right) \left( \frac{\pi a_B}{a} \right)^2 \right] = 1.1695 Ry^* \quad (6)$$

这一结果与实际测试的结果相去甚远,表明建立在球形模型基础上而未考虑晶须的一维量子线特殊性是一个原因.其次,纳米 SiC 晶须的长度增加到一定程度后,其光学性质表现出更大的不同.

$$E_{Ry2} = e^2 / 2\epsilon_0 a_B = 0.0460 \text{ eV}$$

$$E_{Ry3} = e^2 / 2\epsilon_0 a_B = 0.02599 \text{ eV}$$

这是因为 SiC 具有离子化特征,4H-SiC 的

$$m_p = m - \frac{1 - 0.0008\alpha^2}{1 - (\alpha/6) + 0.0034\alpha^2}$$

$$\alpha = (e^2 / 8\pi\epsilon_0 \hbar \omega_{LO}) (2m\omega_{LO} / \hbar)^{1/2} [\epsilon^{-1}(\infty) - \epsilon^{-1}(0)]$$

计算过程非常复杂,要真正求得质量很不容易<sup>[7]</sup>.

## 4 结论

根据改进的 PECVD 技术制备出纳米晶须状 SiC,出现高强度的紫外光发射.根据多型 SiC 的 Raman 声子发射模式,判断出这种纳米晶须状 SiC 是六角多型结构.纳米 SiC 晶须的发光具有特殊性.

**致谢** 武汉大学生命科学学院电镜室祖明杰高工和武汉理工大学新材料测试中心薛理辉教授提供了 Raman 光谱测试,在此表示感谢.

## 参考文献

- [1] Zhang Hongtao, Xu Zhongyang, Zou X, et al. Microstructural and photo-electronic properties of nanocrystalline silicon carbide films by PECVD. *Chinese Physics*, 2002, 51(2): 304
- [2] Feldman D W, Parker J H, Choke J W J, et al. Phonon dispersion curves by Raman scattering in SiC, polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R. *Phys Rev*, 1968, 173(12): 787
- [3] Feldman D W, Parker J H, Choke J W J, et al. Raman scattering in 6H SiC. *Phys Rev*, 1968, 170: 698
- [4] Burton J C, Sun L, Pophristic M, et al. Spatial characterization of doped SiC wafers by Raman spectroscopy. *J Appl Phys*, 1998, 84(11): 6268
- [5] Feng Z C. Raman scattering studies of chemical-vapor-deposited cubic SiC films of (100) Si. *J Appl Phys*, 1988, 64: 3176
- [6] Parkhutik V P, Namavar F, Andrade E. Photoluminescence from thin porous films of silicon carbide. *Thin Solid Films*, 1997, 297: 229
- [7] Campbell I H, Fauchet P M. The effects of microcrystal size and shape on phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Commun*, 1986, 58(10): 739
- [8] Liao L S, Bao X M, Yang Z F, et al. Intense blue emission from  $\beta$ -SiC formed on C<sup>+</sup>-implanted silicon. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 2382
- [9] Zhang Hongtao, Xu Zhongyang, Zou Xuecheng, et al. Doping of nanocrystalline silicon carbide films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(7): 722 (in Chinese) [张洪涛, 徐重阳, 邹雪城, 等. 纳米 4-H 碳化硅薄膜的掺杂现象. *半导体学报*, 2002, 23(7): 722]

# Optical Properties of Ultralong Hexagonal Polytype Nano-Silicon Carbide Rod\*

Zhang Hongtao<sup>1,2,†</sup>, Chen Kun<sup>1</sup>, Lemmer U<sup>2</sup>, and Bastian G<sup>2</sup>

(1 College of Electric and Electronic Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

(2 College of Electronics and Information Technology, Karlsruhe University 76121, Germany)

**Abstract:** Ultralong nanosilicon carbide rods were prepared by modified PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) technique, which is four hexagonal multi-type structure. Their diameters range from 18 to 50nm with high resolution TEM, and their lengths range from 0.3  $\mu$ m to 6mm. Raman spectra show that it is 4 hexagonal poly-type nano-silicon carbide rod, and the exciton of ultraviolet emerges strongly in deep region, meanwhile two wide emitting bands emerge at 550 ~ 620nm and 700 ~ 750nm, respectively. The computing illustrates that the SiC bandwidth is 3.98eV, and this phenomena is not fitted into the computing results according to quantum mechanism.

**Key words:** nanorod; hexagonal poly-type silicon carbide; optical properties; quantum optics

**PACC:** 4250; 7855; 7865V

**Article ID:** 0253-4177(2006)S0-0117-03

\* Project supported by the Key Project of Hubei Education Department (No.2001Z01007), the Doctor Science and Technology Fund of Hubei University of Technology, the Hubei Education Department Key Project (No. D200614002), the Hubei Education Department International Cooperation Project (No. E Jiao Wai2006[5]), the China Ministry of Education Key Project of Science and Technology (No. China Ministry of Education 206095), and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars of China Education Ministry

† Corresponding author. Email: zhongtaoz@yahoo.com.cn

Received 11 October 2005, revised manuscript received 9 January 2006