

SiC 纳米粉的光致发光研究

杨修春^{1,2} 韩高荣² 张孝彬² 丁子上²

(1 北京科技大学理化系 北京 100083)

(2 浙江大学材料系 杭州 310027)

摘要 首次发现 SiC 纳米粉的光致发光效应,通过透射电镜、选区电子衍射、X 射线衍射、高分辨电子显微镜和化学分析,证明量子限制效应是 β -SiC 纳米粉发光的主要机理

PACC: 7855, 6160F, 4250

1 引言

发光材料不但可以在发光器件,大屏幕显示等方面得到应用,更重要的是可能为以硅为基底的光电子学的发展打开大门。我们知道,以大规模集成电路和超大规模集成电路为代表的微电子技术已发展到极高的水平,进一步提高集成电路性能的方向之一,是将传播速度更快,信息容量更大的光引进集成电路,形成光电集成,即进入光电子领域。

众所周知,硅是间接带隙材料,禁带宽度窄($\sim 1.12\text{eV}$),因此仅能发射微弱的红外光谱。1984年, Pickering^[1]等已观察到多孔硅在可见光波段的光致发光现象。1990年, Canhan^[2]报道,当多孔硅的孔度高于 80%,在可见光范围内可以观察到很强的光致发光现象。从 1990 年开始,多孔硅的研究进入了一个新阶段,即高孔度发光多孔硅的研究,其发光机理目前尚无定论,已提出了十余种模型,大体上可分为三大类:量子限制效应^[2,3],非晶发光模型^[1]和与表面相关的发光模型^[4,5]。

多孔硅一般发射红-绿光,有些报道说多孔硅能发蓝光^[6,7],但发射的蓝光较弱,且稳定性和重复性较低。1995年, Liao^[8]等报道,通过 C^+ 离子注入法在硅基上形成的多孔 β -SiC 能发出强的蓝光。最近,我们发现 β -SiC 纳米粉也能发射较强的蓝光^[9a]。

2 实验过程

采用 $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$ 系统,在反应温度为 1623K, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$ 摩尔比为 1.2,反应压力为 0.02MPa, $\text{H}_2/(\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4)$ 摩尔比为 3 的条件下,通过热化学气相反应,制备出 β -SiC 纳米

杨修春 男,1965 年出生,博士,从事纳米材料制备和性能研究
韩高荣 男,1962 年出生,博士,教授,从事非晶态材料、半导体材料研究
张孝彬 男,1952 年出生,博士,副教授,从事纳米材料微观结构分析
1997-03-20 收到,1997-08-19 定稿

粉,通过膜分离技术,粉末被收集并保存于收集瓶中^[9b].采用该法合成的粉末均匀性较好,颗粒分布范围较窄(5~10nm为56%,10~15nm为36%,15~35nm为8%)^[9c].

将SiC纳米粉自收集瓶中取出,装入荧光光度计的样品盒中,用石英光学玻璃将粉末表面压平后,装入样品台,用M-850荧光光度计测定室温下纳米粉的光致发光谱(PL). Nicolet FTIR-5DX红外谱仪用于测定粉末的结构组成.JEM-100CX透射电镜(TEM)用于测量颗粒大小、形貌特征和颗粒间的团聚情况.选区电子衍射(SAED)和Rigaku D/max-RA型X射线衍射仪(XRD)用于测定物相组成和结晶状态.JEOL-2010型高分辨电子显微镜(HREM)用于颗粒内部微观结构分析.化学分析用于分析粉末的化学组成.

3 结果与讨论

图1(见图版D)给出了粉末的TEM和SAED图.由图1(a)知,该粉末低团聚、窄分布,颗粒尺寸在11nm左右,颗粒分布见图2.图1(b)表明,该粉末为多晶 β -SiC,其三条衍射环分别对应 β -SiC的(111), (220)和(311)面.

图2给出了不同激发波长条件下SiC纳米粉的光致发光谱.由图2可以看出,在200nm

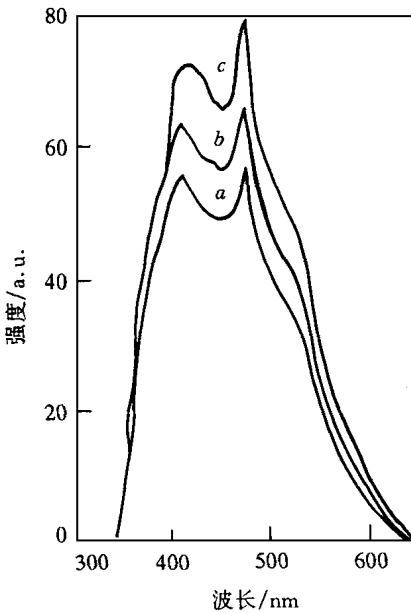


图2 不同激发波长条件下SiC纳米粉的光致发光谱
(a) $\lambda_{ex} = 240\text{nm}$, (b) $\lambda_{ex} = 230\text{nm}$,
(c) $\lambda_{ex} = 200\text{nm}$.

$\lambda_{ex} < 250\text{nm}$ 的情况下,随着激发波长的降低,其发光峰位基本保持不变,均在470nm(2.64eV)和408nm(3.08eV)处,但其发光强度升高,表明该SiC样品在室温下能发射较强的蓝光和紫光.蓝光峰(470nm)与 C^+ 离子注入法在硅基上形成的多孔 β -SiC的蓝光峰基本一致(480nm)^[8],但多出了一个紫光发光峰.它们的发射能均大于 β -SiC体材料的带隙能(2.2eV)^[10],也就是说,其发光峰位发生了蓝移.在相同测试条件下, β -SiC体材料室温下未见有发光现象,这与Choyke^[11]等人的研究结果一致.

图3给出了该粉末的红外吸收谱.由图3知,在 870cm^{-1} 处有一明显的Si-C吸收峰,在 1100cm^{-1} 处未见有Si-O-Si吸收峰.化学分析表明,该粉末含97.8wt% SiC, 0.9wt% C和1.3wt% O.而XPS分析表明,O分布在颗粒表面,主要以物理吸附为主,少量形成Si-O-Si和Si-C-O化合物^[12],由于Si-O-Si含量非常低,因此,其红外吸收谱中未见有Si-O-Si吸收峰.以上分析排除了无定形硅和纳米晶硅发光的可能性.在多孔硅的研究中,有实验证明多孔硅表面的Si-O/Si-H键比值将影响多孔硅发光的强度和峰位^[4].

在多孔SiC材料中,是否存在类似的现象,需要进一步验证(廖良生等指出:Si-O键和Si-H键对多孔SiC样品蓝光发射的稳定性没有直接的影响^[13]).

图4给出了该粉末X射线衍射图的(111)面衍射峰.根据Scherrer方程:

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

D_{hkl} —垂直于反射面(hkl)的平均线度,即晶粒度;

λ —入射 X 射线波长($\lambda= 0.15405\text{nm}$);

β —晶粒细化引起的衍射峰的宽化(弧度), $\beta= (\beta_1^2 - \beta_2^2)^{1/2}$, β_1 为试样的总宽化, β_2 为标准样品的宽化,不考虑晶体结构不完整引起的宽化;

θ —反射面所对应的 2θ 角的一半;

k —常数($k= 0.9$);

$\theta= 17.8^\circ$; $\beta_1= (37.2- 33.8)\pi/180= 0.0593$, $\beta_2= 0.4\pi/180= 0.007$, $\beta= 0.0589$;

将以上数据代入方程(1)得:

$$D_{111}= \frac{0.9 \times 0.15405}{0.0589 \cos 17.8} = 2.47\text{nm} \quad (2)$$

计算得该粉末晶粒尺寸在 2.5nm 左右

图 5(见图版 D)给出了该粉末的高分辨电子显微图

从图中可以观察到大量 1~ 3nm 的微晶,少量 3~ 5nm 微晶,与 XRD 的计算结果基本一致。微晶的晶格间距为 0.25nm,与 $\beta\text{-SiC}$ (111)面的晶格间距一致。高分辨分析进一步证明:该粉末由 $\beta\text{-SiC}$ 纳米多晶体构成。小晶粒的形成是由成核和生长机理控制的,详细的研究见文献[14]。

从量子理论知,当晶体的尺寸在某一维度上足够小(一般小于 5nm)时,这一维度将产生量子尺限制效应,使禁带或能级间距增大,相应地光致发光峰向高能量方向位移,即出现

蓝移。微粒尺寸越小,蓝移越大。鉴于 $\beta\text{-SiC}$ 纳米粉的颗粒是由大量 1~ 3nm 的微晶构成,导致其有效带隙由体材料的 2.2eV 上升到 2.64eV 和 3.08eV。其中发光峰 2.64eV 的蓝移,主要是由于 $\beta\text{-SiC}$ 纳米颗粒的量子限制效应引起的。至于 PL 峰强度的升高,主要是由于 $\beta\text{-SiC}$ 纳米粉比表面积显著增加的缘故,也不排除量子限制效应和表面化合物对发光强度的影响。

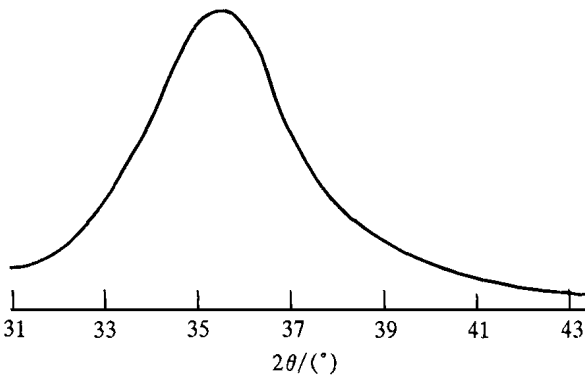


图 4 SiC 纳米粉 X 射线衍射图(111)面衍射峰

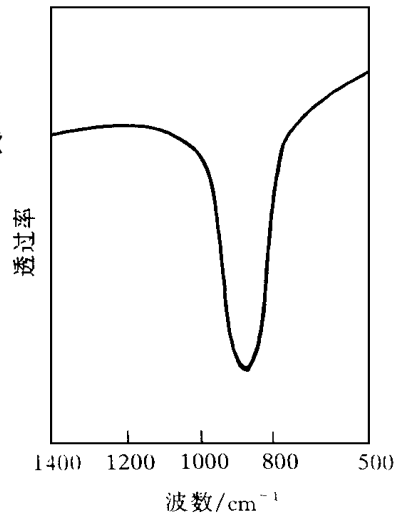


图 3 SiC 纳米粉的红外吸收光谱

4 结论

- 1 $\beta\text{-SiC}$ 纳米粉能发射较强的蓝光和紫光,在 200nm $\lambda_{ex} < 250\text{nm}$ 的情况下,发射峰位不受激发波长的影响,但发光强度随着激发波长的降低而增大
- 2 量子限制效应是 $\beta\text{-SiC}$ 纳米粉发光的主要机理

致谢 感谢中国科学院北京电镜中心在高分辨分析方面的资助

参 考 文 献

- [1] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins *et al* , J. Phys , C17, 1985, **44**: 6535
 [2] L. T. Canham, Appl Phys Lett , 1990, **57**: 1046
 [3] L. E. Brus, IEEE J. Quantum Electron , 1986, **22**: 1909
 [4] M. S. Brandt *et al* , Solid State Comm. , 1992, **81**: 307.
 [5] L. Tsybeshov and P. M. Fauchet, Appl Phys Lett , 1994, **64**: 1983
 [6] M. K. Lee, K. R. Peng, Appl Phys Lett , 1993, **62**: 3159.
 [7] D. Ruter, T. Kunze, W. Bauhofer, Appl Phys Lett , 1994, **64**: 3006
 [8] L. S. Liao *et al* , Appl Phys Lett , 1995, **66**: 2382
 [9] 杨修春, 浙江大学博士论文, 浙江杭州, 1996 9a: 115~ 119; 9b: 52~ 53; 9c: 59~ 62
 [10] H. R. Philiph & E. A. Taft, Silicon Carbide, Pergamon Press, London, 1960, 366
 [11] W. T. Choyke and L. Patrick, Phys Rev. , 1970, **B2**: 4959
 [12] 杨修春, 韩高荣, 李福新, 等, 无机材料学报, 1998, **13**(1): 99
 [13] 廖良生, 鲍希茂, 王水凤, 等, 半导体学报, 1996, **17**: 76
 [14] 杨修春, 韩高荣, 杜丕一, 等, 硅酸盐学报, 1996, **25**(3): 332

A New Characteristic of SiC Nanometer Powder ——Blue and Violet Emission

Yang Xiuchun^{1,2}, Han Gaorong², Zhang Xiaobin², Ding Zishang²

(1 *Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083*)

(2 *Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 230027*)

Received 20 March 1997, revised manuscript received 19 August 1997

Abstract The blue and violet emission of SiC nanometer powder was found. The photoluminescent mechanism was analysed by means of transmission electron microscope, selected-area electron diffraction, X-ray diffraction, fourier transform infrared spectroscopy, high resolution electron microscope and chemical analyses. The results suggest that the quantum confinement effect of nanometer particles and microcrystalline be respectively responsible for the blue and light emission of SiC nanometer powder.

PACC: 7855, 6160F, 4250