

文章编号:1007-2780(2009)06-0804-05

单晶 6H-SiC 纳米线的可控掺杂及光学特性

范 翊¹, 高凤梅², 杨为佑², 蒋大鹏¹, 张立功^{1*}

(1. 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,

吉林 长春 130033, E-mail: fany@ciomp. ac. cn;

2. 宁波工程学院 材料工程研究所, 浙江 宁波 315016)

摘 要: 采用有机前驱体制备纳米材料工艺, 制备出不同 Al 掺杂浓度的 6H-SiC 纳米线(Al/6H-SiC)。用 HRTEM、EDX、XRD 等对纳米线进行了表征, 发现随着起始材料中异丙醇铝含量的增加, 所制备的纳米线中的 Al 浓度也在增加, 最高可达到 1.25%, HRTEM 显示晶格间距为 0.26 nm 和 0.25 nm, 对应为 6H-SiC 的(101)和(102)面间距, Si、C 原子比为 1:1。拉曼光谱得到这种 6H-SiC 的声子能量为 100 meV, 由吸收光谱带边吸收外推计算得到 Al/6H-SiC 纳米线光学带隙, 掺杂浓度越大, 吸收边红移越大。

关 键 词: SiC; 有机前驱体; 热裂解; 纳米线; 掺杂; 光学性质

中图分类号: TB383.1 **文献标识码:** A

1 引 言

宽禁带($E > 2.3\text{eV}$)的 SiC 是一种间接带隙的宽禁带半导体材料, 具有禁带宽度大、热导率高、临界击穿电场大、电子饱和漂移速度快、介电常数小、抗辐射能力强、化学稳定性良好等显著优点, 在光电子材料领域有巨大的应用价值^[1-6]。

随着纳米科技的兴起, 低维 SiC 纳米结构引起了广泛的注意。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。到目前为止, 采用不同的方法已合成出很多具有不同形貌的 SiC 低维纳米结构, 如纳米线^[7-12]、纳米棒^[13-16]、纳米带^[17, 18]、纳米管^[19-21]、纳米环^[22]、纳米球^[23]等。已有的对 SiC 块体和薄膜的掺杂, 主要是通过化学气相沉积和离子注入等方法来实现, 对于通过有机前驱体法制备掺杂改性的单晶 SiC 低维纳米结构的研究报道还很少。本文采用有机前驱体法制备出 Al 掺杂单晶 SiC 纳米结构, 利用 Raman 及吸收光谱研究其光学特性, 为制备纳米光电器件提供了一种可能的途径。

2 实 验

将 Polyureasilazane (Kion Ltd. USA) 与异

丙醇铝(北京化工厂, 优级纯)以质量比分别为 0.2、1 和 5 的比例混合, 分别标记为 $\text{PAS}_{0.2}$ 、 PAS_1 和 PAS_5 , 分别加入 3% (质量分数) 的 FeCl_2 (北京化工厂, 优级纯), 经过交联、球磨, 在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 下热解, 保温时间为 2 h, 保护气氛为 0.1 MPa 的流动 Ar 或 N_2 , 气体流速为 200 mL/min , 得到 Al 掺杂的 6H-SiC 纳米带, 具体工艺已在文献[24]中报道。用高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)(JEM 200CX, JEOL)观察了样品的形貌结构, 用电子能谱(EDX)确定样品成分及 Al 掺杂浓度, 用 X-射线衍射仪(XRD)(D/MaxRB, Rigaku, Japan)对样品结构进行分析, 在双光路分光光度计(UV3100)上记录样品的室温吸收光谱, 用微区拉曼光谱仪(UV Lamb Micro-Raman, Jobin Yvon)测量样品的拉曼光谱。激发源为 Ar^+ 激光器的 488 nm 激光线, 输出功率为 30 mW。

3 结果与讨论

3.1 HRTEM 图

SiC 晶体结构具有同质多型的特点, 即在化学计量成分相同的情况下具有不同的晶体结构, 各同质异型体之间的化学性质相同, 但在物理性质, 特别是半导体性能方面则表现出各自的特性。

目前,已被证实的 SiC 多形体超过了 200 种,最常见的 SiC 多形体有立方结构的 3C-SiC 和六方结构的 6H-SiC、4H-SiC。

采用有机前驱体热裂解法制备的 SiC 纳米线的尺寸、形貌基本一致。直径在 80~100 nm,长度在几个微米。从 HRTEM 照片(图 1a,b,c)可以看到晶体结构完美,没有发现层错和位错等晶体缺陷,纳米线表面有一层非晶层,厚度约为 1 nm。图 1(d)为样品 PAS₅ 的 HRTEM 照片及其对应的选区电子衍射(SAED)(插图)照片,套住束斑沿着纳米线的轴向方向移动所得到的 HRTEM 图样是一样的,说明纳米线是单晶。对应 6H-SiC 的(101)和(102)面的相邻条纹的晶格间距分别为 0.26 nm 和 0.25 nm。电子能谱(EDX)显示样品中有 Si、C、Al、O 4 种元素,O 元素主要分布在纳米线的表面薄层中,含量非常低。与标准的 SiC 的 EDX 谱比较,确定该 SiC 纳米线的 Si:C 原子组成比接近于 1:1。

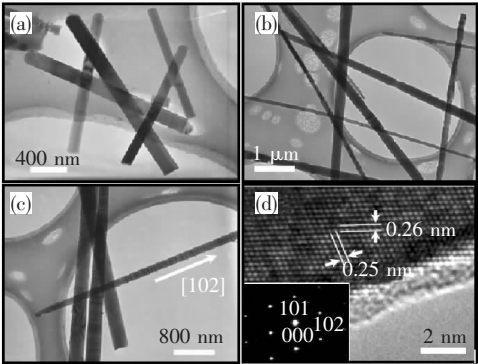


图 1 (a)~(c)依次为 PAS02、PAS1 和 PAS5 3 个样品的纳米线的 TEM 图;(d) 样品 PAS5 SiC 纳米线的 HRTEM 晶格像及其对应的 SAED。

Fig. 1 (a~c) TEM images of the nanowires obtained from PAS02, PAS1 and PAS5, respectively; (d) HRTEM image of nanowire obtained from PAS5 and its SAED pattern.

EDX 检测样品 PAS₀₂、PAS₁ 和 PAS₅ 中 Al 的浓度列在表 1 中,分别为 0.52%、1.05%和 1.25% (摩尔比),结果表明通过改变初始原料中 Al 的浓度可以实现对单晶 SiC 纳米线 Al 掺杂浓度的调控。

3.2 XRD 图谱

图 2 为 3 个样品的纳米线 XRD 图谱。所有的衍射峰和标准卡片 JCPDS No. 29-1128 基本

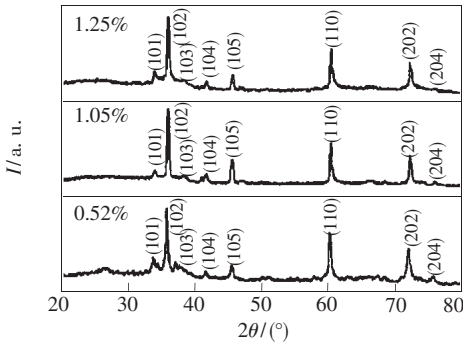


图 2 SiC 纳米线的 XRD 图(Al 掺杂浓度分别为: 0.52%, 1.05%, 1.25%)

Fig. 2 XRD spectra of SiC nanowires (Al-doping concentration: 0.52%, 1.05%, 1.25%)

一致,表明合成的低维纳米结构为单一的 6H-SiC 相。

将 3 个样品的 XRD 衍射数据和标准卡片的数据进行对比分析,发现 3 个样品的衍射峰位均发生了向高峰位的移动,经计算得到的材料的晶格常数列在表 1 中。样品 PAS₀₂、PAS₁ 和 PAS₅ 的晶格常数 a 分别是 0.307 4, 0.307 2, 0.3070 nm, 与纯的 6H-SiC ($a=0.308 1$ nm, $c=1.509$) 比较,分别减少了 0.21%, 0.31%和 0.36%;晶格常数 c 分别是 1.501, 1.497, 1.497 nm, 与纯的 SiC 比较分别减少了 0.53%, 0.78%和 0.8%。这应归因于 Al 的原子体积(10.0 cm³/mol)比 Si 的(12.1 cm³/mol)小,导致了晶格常数的降低,并且晶格常数随着 Al 原子浓度的加大而降低。

3.3 可见光吸收光谱

光学带边吸收谱是一种直接确定光学带隙的方法。为确定掺杂 6H-SiC 纳米结构光学带隙,进一步研究 Al 掺杂对 SiC 纳米线光学特性的影响,测量了室温可见光吸收光谱,图 3 是不同 Al 掺杂浓度 SiC 纳米线的吸光度与光子能量 $h\nu$ 之间的关系。

从图中可以看出 3 个样品纳米线的吸收形状相似,在 2.5~3.2 eV 的光子能量范围内都存在一个较强的吸收边,掺杂浓度越大,带边吸收越红移。

一般晶态半导体材料吸收边的吸收系数与光子能量之间满足如下关系:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_0)^n \tag{1}$$

这里 E_0 是材料的光学带隙相关的能量。SiC 是

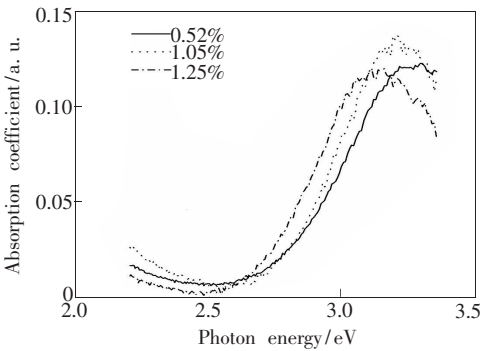


图 3 6H-SiC 纳米线的室温吸收光谱:吸光度与光子能量 $h\nu$ 的关系

Fig. 3 Optical absorption spectra of the Al/6H-SiC nanowires;the relationship between the absorption coefficient and photon energy $h\nu$.

一类间接带半导体材料,对应带边吸收的 $n=2$, 并且 $E_0=E_{\text{OPT}}\pm\hbar\omega$, $\hbar\omega$ 是声子能量。为了解材料光吸收边的特性,采用间接带跃迁关系:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}\propto(h\nu-E_{\text{OPT}}+\hbar\omega)\tag{2}$$

处理 Al 掺杂 SiC 纳米线的吸收率随能量的变化^[23]。图 4 是 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量 $h\nu$ 之间的关系,从直线外推得到 3 种不同 Al 掺杂浓度的 SiC 纳米线的吸收边截止能量,推算能量值列在表 1 中,扣除声子影响,可以得到光学带隙。

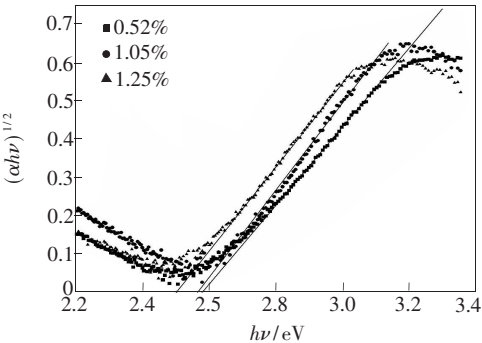


图 4 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量 $h\nu$ 之间关系

Fig. 4 Relationship between $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and photon energy $h\nu$

SiC 纳米线的声子能量可以由 Raman 散射谱确定。不同晶型和尺度的碳化硅的 Raman 散射峰由于材料对称性和弹性强度的不同产生明显的差异^[25]。3C-SiC 在布里渊区的 G 点有两个声子模式^[26]:横光学声子 TO 796 cm^{-1} 和 LO 972 cm^{-1} ,这两个模式都是 Raman 激活。6HE1 对称有一个 TO 模式 798.3 cm^{-1} (E1 对称正常禁戒), E2 对称有 2 个 TO 模式:767 cm^{-1} 和 788 cm^{-1} 。

碳化硅材料虽有一些模式不是 Raman 激活,但在低维纳米结构仍会被观测到。0.52%(质量分数) Al 掺杂 SiC 纳米线的 Raman 谱如图 5 所示。

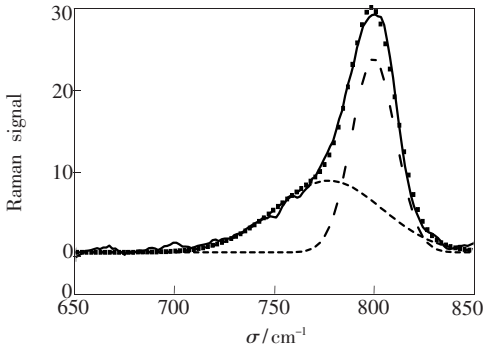


图 5 Al/6H-SiC 纳米线的 Raman 声子谱(实线:实验点; ■:Gauss 拟合曲线;虚线:对应 TO 声子的拟合声子线).

Fig. 5 Raman spectra of Al/6H-SiC nanowire at room temperature(solid line is experimental data; symbol line is two peaks Gauss-type fitting line; dish line is fitting phonon line responding TO phonon).

在 799.4 cm^{-1} 有强散射峰,799 cm^{-1} 附近散射峰的低能边有一个肩峰。用 Gauss 线型对该峰进行分峰拟和,得到强散射峰的峰位在 799.6 cm^{-1} ,肩峰中心位置在 777 cm^{-1} 。这 2 个散射峰分别对应 SiC 的 TO 模,它们与体材料的 Raman 峰相比,都有一定的位移。对应的声子能量约为 100 meV。由此确定不同掺杂的纳米线的光学带隙分别约为 2.67,2.655,2.60 eV(见表 1)。

理论研究和光谱测量研究文献报道 SiC 的光学带隙为 3.1 eV(6H-SiC), 2.4 eV(3C-SiC)^[27], Al 掺杂的 SiC 纳米线的光学带隙比 6H-SiC 型 SiC 窄,但比 3C-SiC 宽。尽管 XRD 衍射图表明制备的 SiC 是 6H 型,但由于 Al 掺杂导致了带隙窄化,且吸收谱表明掺杂浓度越大,其光学禁带

表 1 掺杂 SiC 纳米线的 Al 掺杂浓度、晶格常数和光学带隙

	PAS ₀₂	PAS ₁	PAS ₅
Al 质量分数 (%)	0.52	1.05	1.25
a (六方晶格常数)(nm)	0.307 4	0.307 2	0.307 0
c (六方晶格常数)(nm)	1.501	1.497	1.497
$(E_{\text{ch}}-\omega)/\text{eV}$	2.57	2.555	2.5
E_{OPT}/eV	2.67	2.655	2.6

宽度越红移。该红移现象与 Al 原子在 SiC 纳米线中的掺杂有很大的关系。对 SiC 纳米线进行掺杂以后,使带隙发生了收缩,从而产生禁带变窄效应(BGN)。通过向 SiC 中掺入不同的元素,可以达到调节 SiC 禁带宽度的目的。

4 结 论

在严格控制反应条件的基础上,通过有机前

驱体高温裂解制备出可调掺杂浓度的单晶 6H-SiC 纳米线,直径在 80~100 nm,长度在几个微米,Si 与 C 原子比为 1:1。Al 在单晶 6H-SiC 纳米线中的浓度可达到 1.25%(质量分数)。XRD 结果显示,随 Al 掺杂浓度的增加,XRD 衍射峰位均向高峰位移动。通过向 SiC 中掺入不同的元素,可以达到调节 SiC 禁带宽度的目的。

参 考 文 献:

- [1] Demir T, Renfro T E, Glosser R, *et al.* Optical characterization of n- and p-doped 4H-SiC by electoreflectance spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(18):3540-3542.
- [2] Zhao Q Z, Ciobanu F, Malzer S, *et al.* Enhancement of optical absorption and photocurrent of 6H-SiC by laser surface nanostructuring [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(12):121107(1-3).
- [3] Casady J B, Johnson R W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications; A review [J]. *Solid. State Electron.*, 1996, 39(10):1409-1422.
- [4] Neudeck P G. Progress in silicon-carbide semiconductor electronics technology [J]. *J. Electron. Mater.*, 1995, 24(4):283-8.
- [5] Morkoc H, Strite S, Gao G B, *et al.* Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, 76(3):1363-1398.
- [6] 陈德媛,钱波,徐骏,等.非晶碳化硅材料与光学微腔的制备与发光[J].*发光学报*,2007,28(1):121-125.
- [7] Chiu S C, Huang C W, Li Y Y. Synthesis of high-purity silicon carbide nanowires by a catalyst-free arc-discharge method [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(28):10294-10297.
- [8] Niu J J, Wang J N. A simple route to synthesize scales of aligned single-crystalline SiC nanowires arrays with very small diameter and optical properties [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(17):4368-4373.
- [9] Zhou W M, Liu X, Zhang Y F. Simple approach to beta-SiC nanowires; Synthesis, optical, and electrical properties [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(22):223124(1-3).
- [10] Li Z J, Zhang J L, Meng A, *et al.* Large-area highly-oriented SiC nanowire arrays: Synthesis, raman, and photoluminescence properties [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(45):22382-22386.
- [11] Ye H H, Titchenal N, Gogotsi Y, *et al.* SiC nanowires synthesized from electrospun nanofiber templates [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(12):1531-1535.
- [12] Wu R B, Pan Y, Yang G Y, *et al.* Twinned SiC zigzag nanoneedles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(17):6233-6237.
- [13] Pol V G, Pol S V, Gedanken A, *et al.* Thermal decomposition of commercial silicone oil to produce high yield high surface area SiC nanorods [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(23):11237-11240.
- [14] Xi G C, Liu Y K, Liu X Y, *et al.* Mg-catalyzed autoclave synthesis of aligned silicon carbide nanostructures [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(29):14172-14178.
- [15] Yang W Y, Miao H Z, Xie Z P, *et al.* Synthesis of silicon carbide nanorods by catalyst-assisted pyrolysis of polymeric precursor [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 383(5-6):441-444.
- [16] Lai H L, Wong N B, Zhou X T, *et al.* Straight beta-SiC nanorods synthesized by using C-Si-SiO₂ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(3):294-296.
- [17] Xi G C, Peng Y Y, Wan S M, *et al.* Lithium-assisted synthesis and characterization of crystalline 3C-SiC nanobelts [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(52):20102-20104.
- [18] Zou G F, Dong C, Xiong K, *et al.* Low-temperature solvothermal route to 2H-SiC nanoflakes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(7):071913(1-3).
- [19] Pei L Z, Tang Y H, Zhao H Z, *et al.* Formation mechanism of silicon carbide nanotubes with special morphology

- [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100(4):046105(1-3).
- [20] Pei L Z, Tang Y H, Chen Y W, *et al.* Preparation of silicon carbide nanotubes by hydrothermal method [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99(11):114306(1-3).
- [21] Mpourmpakis G, Froudakis G E, Lithoxoos G P, *et al.* SiC nanotubes: A novel material for hydrogen storage [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(8):1581-1583.
- [22] Zhang D Q, Alkhateeb A, Han H M, *et al.* Norton, silicon carbide nanosprings [J]. *Nano Lett.*, 2003, 3(7):983-987.
- [23] Liu Z Y, Ci L J, Jin-Phillipp N Y, *et al.* Vapor-solid reaction for silicon carbide hollow spherical nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(34):12517-12521.
- [24] Gao F M, Yang W Y, Wang H T, *et al.* Controlled Al-doped single-crystalline 6H-SiC nanowires, crystal growth & design [J]. 2008, 8(5):1461-1464.
- [25] Spanier Jonathan E. Optical and electrochemical properties of nanoscale materials[D]. Columbia, USA: Graduate School of Science and Arts, Columbia University, 2001.
- [26] Okumura H, Sakuma E, Lee J H, *et al.* Raman scattering of SiC: Application to the identification of heteroepitaxy of SiC polytypes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, 61(3):1134-1136.
- [27] Zhao Q Z, Ciobanu F, Malzer S, *et al.* Enhancement of optical absorption and photocurrent of 6H-SiC by laser surface nanostructuring [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(12):121107(1-3).

Controlled Synthesis and Doping of Single-Crystalline 6H-SiC Nanowire and Its Optic Properties

FAN Yi¹, GAO Feng-mei², YANG Wei-you²,

JIANG Da-peng¹, ZHANG Li-gong¹

(1. Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China, E-mail: fany@ciomp.ac.cn;

2. Institute of Material Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

Abstract

Al-doped 6H-SiC nanowires (Al/6H-SiC) were successfully fabricated via catalyst-assisted pyrolysis of polymeric precursor. The samples were characterized by HRTEM, EDS and XRD. The results showed that the doped concentrations were adjusted from 0.5% up to 1.25% with the Al concentrations in the precursors. The HRTEM pattern illustrated that the lattice fringe spacings are 0.26 nm and 0.25 nm. EDX shows the atom ratio of Si and C is 1:1. The XRD pattern demonstrated that Al-doping causes a decrease in the lattice parameters with Al concentration as compared with standard values. The optical properties of single-crystalline 6H-SiC nanowires with different Al doping levels were characterized by Raman and absorption spectra. The Raman spectra reveal that the phonon energy of the single-crystalline SiC nanowire is 100 meV. We estimated the optical absorption band-gap of nanowires from optical band-edge absorption. Al doping results in a red-shift on the optical absorption edge of SiC nanowire, thus it demonstrates a reduction of optical band gap.

Key words: SiC; polymeric precursors; pyrolysis; nanowire; doping; optical properties

作者简介: 范翊(1967—),女,吉林长春人,博士,副研究员,现主要从事纳米材料改性与其特性研究工作。