

3C – SiC 纳米颗粒量子限制效应的实验证据*

范吉阳 吴兴龙[†] 邱 腾

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京大学物理系 南京 210093)

摘要 报道了关于 3C – SiC 纳米颗粒量子限制效应的实验证据. 将电化学腐蚀 3C – SiC 多晶靶材得到的多孔材料在水溶液中进行超声处理, 制备出发光的 3C – SiC 纳米颗粒溶液. 透射电镜实验表明, 所得颗粒直径分布在 1—6nm 范围. 光致发光谱实验给出了存在量子限制效应的实验证据. 发光范围在 440—460nm. SiC 纳米颗粒量子限制效应的发现, 为该材料在光电子发光器件中的应用提供了重要的实验基础.

关键词 纳米颗粒, 量子限制效应, 光致发光

Experimental evidence for quantum confinement in 3C – SiC nanoparticles

FAN Ji-Yang WU Xing-Long[†] QIU Teng

(National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract We report recent experimental evidence for the quantum confinement effect in 3C – SiC nanoparticles. By dispersing electrochemically etched polycrystalline 3C – SiC wafers into water solution we fabricated suspensions of 3C – SiC nanocrystallites that exhibited luminescence. Transmission electron microscope observations show that the nanocrystallites have diameters between 1 and 6 nm. Photoluminescence excitation spectral examinations show clear evidence of the quantum confinement with an emission band maximum ranging from 440 to 560 nm.

Keywords nanocrystallite, quantum confinement effect, photoluminescence

半导体量子点光学性质的研究是当前一个热门领域. 自从 1990 年发现多孔硅的室温强发光性质后, 以多孔硅为主的多孔半导体材料的发光得到了广泛和深入的研究^[1, 2]. 研究人员提出许多理论模型来解释多孔硅的发光机制, 包括量子限制效应^[3–5]、表面态^[6, 7]和缺陷态模型^[8, 9]. 迄今为止, 最为接受的理论认为, 量子限制效应导致多孔硅中纳米颗粒的禁带宽度随颗粒尺寸减小而增加, 从而导致颗粒的发光由体材料的红外区蓝移至可见光区^[10, 11]. 大量的研究表明, 利用多孔硅获得强而稳定的蓝光发射是十分困难的. 而蓝光发射在光电子技术中有着重要的地位. 近年来, 考虑到 SiC 具有比 Si 宽得多的禁带宽度, 因而更容易蓝移到可见光区. 并且 SiC 材料性质很稳定, 所以从 20 世纪 90 年代以来, 许多研究人员就已经开始探索利用

SiC 获得理想的蓝光发射^[12–22]. 然而虽然这方面的工作很多, 但仍然没有发现明确展现量子限制效应的蓝光发射, 已观察到的发光与纳米颗粒中存在非晶态及表面化学态有关^[23]. 两方面的原因造成这种结果: 一方面, 利用单晶 SiC 电化学腐蚀的方法得到的样品往往由于颗粒尺寸大于 20 nm, 而不能产生量子限制效应^[13]; 另一方面, 虽然在有些实验中曾经制备出几个纳米的 SiC 纳米颗粒^[16–18, 23], 但由于颗粒包裹在其他材料中, 复杂的表面态仍然导致了不是起源于量子限制效应的发光特性. SiC 纳米颗粒量子限制效应的探索已经成为十几年来的一个难点. 而实现蓝光发射的要求又使其成为当前一个急

* 国家自然科学基金(批准号:10225416, 60476038)资助项目
2005-02-23 收到 2005-04-19 修回

† 通讯联系人. Email: hkxlwu@nju.edu.cn

待解决的问题.

理论计算表明,只有纳米晶粒的半径接近或小于相应体材料激子 Bohr 半径时才有可能展现出强的量子限制效应.对于 3C-SiC,电子的纵向和横向有效质量分别为 $m_l = 0.647m_0$, $m_t = 0.24m_0$.而重、轻空穴有效质量分别为 $m_h(h) = 1.2m_0$, $m_h(l) = 0.125m_0$ ^[24].作为近似计算,可以将电子和空穴的有效质量分别取为 $m_e = (m_l m_t)^{1/2} = 0.394m_0$, $m_h = [m_h(l)m_h(h)]^{1/2} = 0.387m_0$.激子 Bohr 半径为 $R = \epsilon(m_0/\mu)a_0$ ^[25],其中 $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ 是激子的约化质量. $\epsilon \approx 10$ 为 3C-SiC 的高频介电常数. $a_0 = 0.053\text{nm}$.由以上结果分析,3C-SiC 的激子 Bohr 半径 R 估计约为 2.7 nm.

我们最近制备出了尺寸在 1—6nm 的 3C-SiC 纳米颗粒,并且观测到明确的量子限制效应.颗粒的制备方法如下:首先,将多晶 3C-SiC 样品在氢氟酸-乙醇溶液中进行电化学腐蚀,得到多孔 3C-SiC.随后将样品在水溶液中进行超声处理,这时样品表面的多孔层变成小颗粒,落入水溶液中^[26,27].对于不同的腐蚀电流强度 70,60,40,和 20 mA/cm²,所得溶液分别称为样品 B,C,D,E.经多次腐蚀并超声处理的样品表面的小颗粒均已落入水溶液中,只剩下较大的颗粒,这时再对其进行 100 mA/cm² 的电化学腐蚀,得到只含有较大颗粒的溶液,将其称为样品 A.

把 3C-SiC 水溶液滴到铜网上,拍摄得到样品 C 的透射电镜图片,如图 1 所示.从图 1 可以看出,纳米颗粒是近似球形的,直径分布在 1—6 nm 之间.从高分辨电镜图片中(见图 1 插图),可以看到相应于 3C-SiC 的{111}面的晶格结构.统计结果表明,样品中的颗粒直径近似服从中心分布,对其做高斯模拟,可以得到颗粒的最可几尺寸约为 3.9 nm.样品 B,D 和 E 的电镜图片给出类似分布规律.而对样品 A,观察到其中的 3C-SiC 纳米颗粒直径分布在 10 nm 左右.

由于颗粒尺寸在 3.9 nm 附近近似连续分布,根据量子限制效应,当激发光波长连续增加时,光致发光(PL)峰位将随之连续红移.测量激发光波长从 240—500 nm 的室温 PL 谱,验证了这一结论.图 2 中给出了样品 D 的光致发光谱,激发波长分别为 320,360,400,440 和 490 nm,从图 2 可以看出,随着激发光波长增加,发射谱持续红移.对样品 B,C,D 和 E,当激发光波长从 320 nm 开始增加,PL 谱峰值波长单调增加.直到激发光波长增加到 500 nm

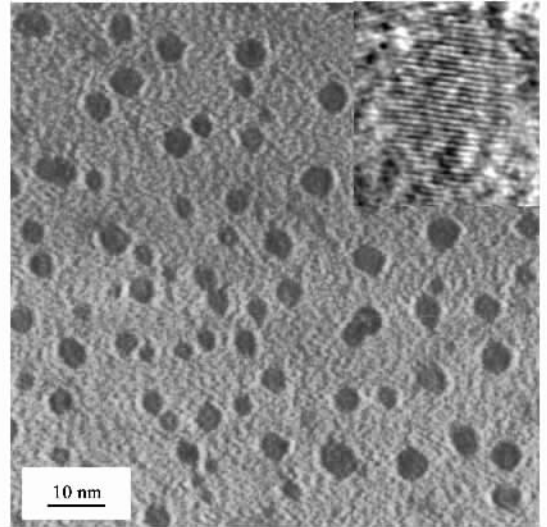


图1 样品 C 的电镜图片.图中可见近似球形纳米颗粒.从右上角的高分辨电镜图中可以分辨出清晰的晶格条纹,根据间距识别为 3C-SiC 的(111)面

时,PL 峰值增加到稳定值 540 nm 附近.当激发光波长进一步增加时,发光峰强度很快衰减到零.对于样品 A,实验发现其发光强度远小于其他几个样品,这是因为作为间接带隙半导体,体材 SiC 的发光效率很低^[28],而颗粒由于存在量子限制效应,导致发光强度大幅度加强.另外,在样品 A 中,随着激发光波长变化,其发光峰位始终保持在 540 nm 左右,恰为 3C-SiC 体材的带隙值^[29],这是由于样品 A 中 3C-SiC 颗粒尺寸太大,因而没有强的量子限制效应存在.以上的 PL 谱结果表明,溶液中 SiC 小颗粒的发光来源于带带复合,并且明确表现出量子限制效应.

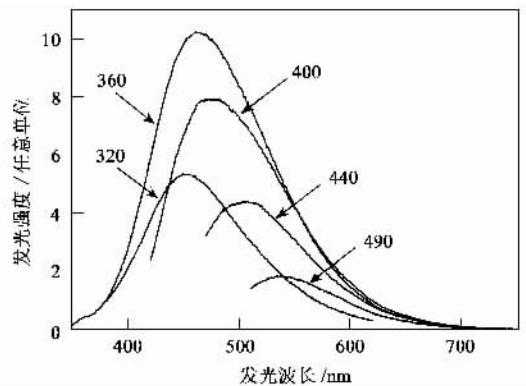


图2 样品 D 的光致发光谱(激发波长分别为 320,360,400,440 和 490nm)

进一步的实验观测表明,所得到的 SiC 颗粒水溶液的发光强度远大于含有同样大小颗粒的多孔 Si

或者 Si 颗粒溶液的发光强度^[26]。用氙灯照射样品溶液,用肉眼即可看到明亮的发光。当激发光波长连续增加时,可以见到样品分别发出蓝、蓝绿和黄绿色的发光。

对电化学腐蚀得到的多孔 SiC 样品在超声处理前立即进行测试,没有观察到发光。这与文献[13]对 6H-SiC 样品测试得到的结果是一致的。造成这种结果的原因是由于在多孔 SiC 中,纳米尺度的颗粒相互交织成网状,因而没有量子限制效应。当对其进行超声处理后,打碎了这种网状结构,在溶液中形成了近似球形的独立小颗粒,从而满足了量子限制效应产生的条件。

下面对实验结果和理论进行简要的比较。对纳米半导体材料,一些用来处理由于量子限制效应和表面重构导致的禁带增宽的理论模型已经被提出来^[20-23]。对于 3C-SiC,如上所述,其激子 Bohr 半径 R 约为 2.7 nm。实验中所得颗粒直径 d 满足 $d < 2R$,因而这些纳米颗粒具有明显的量子限制效应^[30]。在有效质量近似下,带隙宽度对颗粒大小的依赖关系可以表示为 $E^* = E_g + \frac{h^2}{8\mu r^2} - 1.8e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r$ ^[31-32],其中 $E_g = 2.2\text{eV}$ 是 3C-SiC 体材的带隙宽度, $\mu = 2r$ 。把从 PL 谱得到的结果和从电镜图片分析所得结果代入上式,可以得到相符的结果。以上理论分析进一步表明,实验中所观察到的溶液中颗粒的发光的确来源于带带复合,而且符合量子限制效应模型。

综上所述,可以看到,近十几年来,对 SiC 纳米颗粒发光机理进行了大量的实验和理论研究^[12-16],然而始终未能观察到明确的量子限制效应。最近,我们利用电化学腐蚀多晶 3C-SiC 并进行超声处理的方法,在实验中观察到明确的 3C-SiC 的量子限制效应^[33]。由于其发光峰位在 440—560 nm 的较宽范围内连续可调,发光很强,而且很稳定,这些特点使得 3C-SiC 发光颗粒将在纳米光电子技术、光显示技术等领域中得到极为广泛的应用。

参 考 文 献

[1] Fowler A. *Phys. Today*, 1997, 50(10):50

- [2] Hirschman K D, Tsybeskov L, Duttagupta S P *et al.* *Nature*, 1996, 384:338
- [3] Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57:1046
- [4] Lehman V, Gösele U. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58:856
- [5] Proot J P, Delerue C, Allan G. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61:1948
- [6] Koch F, Petrova-Koch V, Muschik T. *J. Lumin.*, 1993, 57:271
- [7] Kanemitsu Y, Uto H, Masumoto Y. *Phys. Rev. B*, 1993, 48:2827
- [8] Prokes S M. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 62:3244
- [9] Wu X L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91:157402
- [10] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82:197
- [11] Wu X L *et al.* *Phys. Rev. B*, 2000, 62:R7759
- [12] Konstantinov A O, Harris C I, Janzén E. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65:2699
- [13] Petrova-Koch V *et al.* *Thin Solid Films*, 1995, 255:107
- [14] Shor J S *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1994, 76:4045
- [15] Matsumoto T *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64:226
- [16] Liao L S, Bao X M, Yang Z F *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66:2382
- [17] Wu X L *et al.* 2000, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77:1292
- [18] Wu X L *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2003, 94:1
- [19] Tilgman L *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2003, 95:490
- [20] Feng D H *et al.* *Phys. Rev. B*, 2003, 68:035334
- [21] Guo Y P *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 339:319
- [22] Rittenhouse T L *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2004, 95:490
- [23] Kassiba A *et al.* *Phys. Rev. B*, 2002, 66:155317
- [24] Jepps N W, Page T F, In: Krishna P(Ed.). *Crystal Growth and Characterization*. New York: Pergamon, 1983, Vol. 7
- [25] Wolfe J P. *Phys. Today*, 1982, 35(3):#6
- [26] Heinrich J. *Science*, 1992, 255:66
- [27] Nayfeh M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75:4112
- [28] Ikeda M, Matsunami H, Tanaka T. *Phys. Rev. B*, 1980, 22:2842
- [29] O' Connor J R, Smiltens J(Ed.). *Silicon Carbide*. London: Pergamon, 1960
- [30] Reisfeld R. *J. Alloys Compd.*, 2002, 341:56
- [31] Brus L. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90:2555
- [32] Wu X L, Siu G G, Fu C L *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78:2285
- [33] Wu X L, Fan J Y, Qiu T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94:026102