

文章编号: 1004-8820(2013)02-0097-03

沉积在氧化铝模板上的纳米 SiC 的结构和发光性质研究

徐大印¹, 杨咏东¹, 何志巍^{2*}, 李剑平¹, 吴现成¹

(1. 烟台大学光电信息科学技术学院, 山东 烟台 264005; 2. 中国农业大学物理系, 北京 100083)

摘要: 用二次阳极氧化法制备了高质量的氧化铝模板, 用磁控溅射法在氧化铝模板上溅射生长了非晶 SiC 材料. 原子力显微镜结果显示, 在不同的溅射气压下(0.5 ~ 1.5 Pa), 能够形成层状、点状和棒状的 SiC 纳米结构. 光致发光谱显示, 在 550 ~ 700 nm 之间有一个很强的发光峰, 随着生长条件的改变, 这个发光峰的强度有显著的变化. 分析了纳米结构的形成、发光峰的变化与制备条件的关系.

关键词: 磁控溅射; 氧化铝模板; SiC; 光致发光

中图分类号: O471.1

文献标志码: A

SiC 材料是第三代宽禁带半导体材料的典型代表, 具有高载流子饱和迁移率、高热导率、高临界击穿场强、禁带宽度大、击穿电压高、热导率高、抗辐射能力强、化学稳定性好等优良的物理化学性质^[1-2]. 在高温、高频、大功率、强辐射环境中具有很大的应用潜力, 由于带隙宽度大, 理论上讲它也是一种较为理想的短波长发光材料, 可用于制备紫外探测器. 在光电子器件中具有广泛的应用, 是极端电子学器件的基础材料之一. 随着纳米材料和技术的快速发展, 针对 SiC 材料的在纳米方面的研发和应用也得到了广泛的展开, 并取得了一定的成果.

这里我们将氧化铝模板技术和磁控溅射法结合起来^[3-4], 制备纳米结构的 SiC 材料. 首先, 利用低温阳极氧化法制备出高质量的氧化铝模板, 并利用氧化铝模板作为溅射用衬底, 用磁控溅射法在上面沉积生长 SiC 材料. 通过改变溅射气压等制备条件, 制备出层状、点状和棒状结构的纳米 SiC. 并用原子力显微镜(AFM)研究了样品的形貌, 利用发光谱

(PL)研究了样品的光致发光现象. 分析了纳米结构的形成、发光峰的变化与制备条件的关系.

1 实验

1.1 阳极氧化

用二次阳极氧化法制备出了氧化铝模板, 图 1 是装置结构示意图, 其中用夹具把高纯铝安置在阳极, 阴极用的是经过镜面抛光的铝合金板材. 在阳极氧化过程中, 采用磁力搅拌器对电解液进行搅拌, 保证反应过程中电解液分布均匀; 同时阳极氧化装置放在一个盛有冰水混合物的方形槽子中, 使得阳极氧化反应在摄氏零度下进行. 所用的稳恒电压源是国产的 503WYKP2 型双路输出直流稳压稳流电源, 电压调节范围 0 ~ 50V.

实验中采用的是厚度为 0.1 mm 的高纯铝箔(99.999%), 抛光液是纯度为 72% 的 HClO₄ 与无水乙醇的混合液, 比例是 1:4, 电解液是 0.3 mol 的草酸溶液, 刻蚀液是 1.8% 的铬酸与 5% 磷酸等体积混

收稿日期: 2012-05-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51007092); 教育部重大项目培育基金资助项目(708014); 教育部专项基金(2010JS032); 烟台大学青年基金资助项目(WL11Z\$).

作者简介: 徐大印(1977-)男, 吉林九台人, 讲师, 博士, 研究方向: 宽禁带半导体材料和纳米材料; 通信作者: 何志巍, 女, 副教授, 博士.

合液. 第一次阳极氧化时间 6 h, 第二次阳极氧化时间 12 h. 氧化过程采用恒定电压模式, 一次和二次氧化电压均为 40 V.

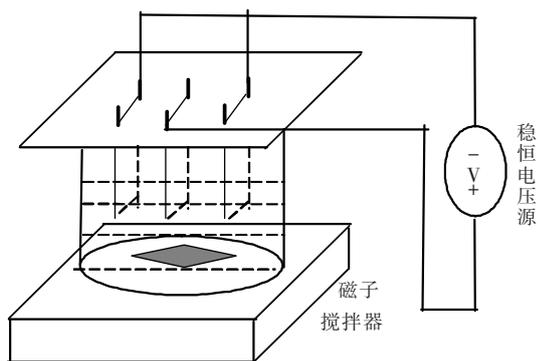


图 1 阳极氧化装置示意图

Fig. 1 The device of anodic oxidation

1.2 磁控溅射

磁控溅射是在国产的 rf-450 型射频磁控溅射仪上进行的, 溅射电压 2 kV, 溅射气体为纯度为 99.99% 的高纯 Ar 气, 预真空: 8.9×10^{-3} Pa, 溅射气压分别为 0.5, 1.0, 1.2, 1.5 Pa, 溅射时间 1 h, 衬底温度为室温.

1.3 样品测试

样品形貌用原子力显微镜 (CSPM2000) 进行测试, 用场发射扫描电镜测试了氧化铝模板表面形貌, 样品的光致发光谱是用拉曼光谱仪 (JY LabRAM HR800) 在室温下进行测试, 激发波长 532 nm.

2 结果和讨论

2.1 表面形貌

图 2 是经过二次阳极氧化的氧化铝模板的场发射扫描电镜图片, 可以看到经过二次阳极氧化, 形成了具有六角形结构有序的均匀的氧化铝模板.

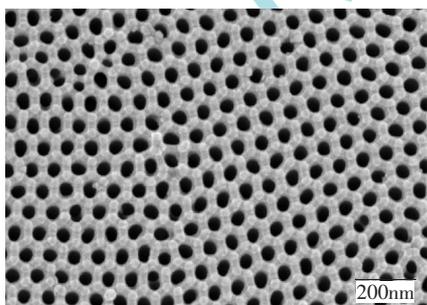
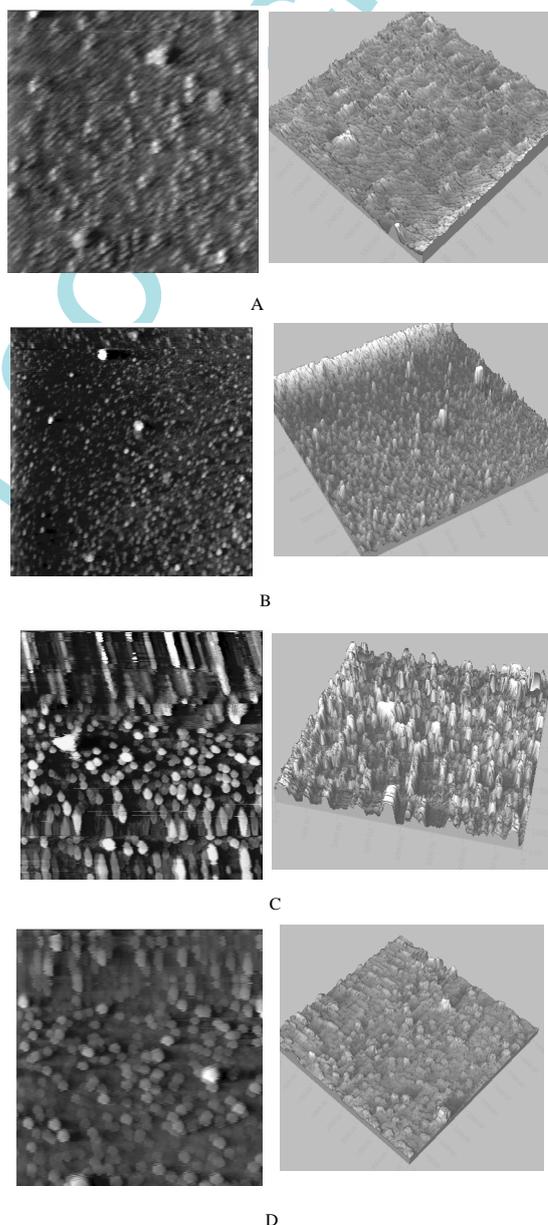


图 2 氧化铝模板的场发射扫描电镜图片

Fig. 2 Field-emission Scanning electron micrograph of anodic alumina template

图 3 是溅射生长非晶 SiC 样品的 AFM 图. 可以

看出, 沉积在氧化铝模板上的 SiC 形貌随着溅射气压的改变有明显的变化. 在较低溅射气压 0.5 Pa, 二维形貌中有少量点状结构分布, 对应三维形貌上有一些随机分布的凸起, 如图 3A 所示, 可以看作是一种膜状结构. 当溅射气压升高到 1 Pa 时, 二维形貌中有大量的点状结构, 而三维图像中可以看到大量规则排列的点状结构, 如图 3B 所示. 当溅射气压为 1.2 Pa 时, 二维平面上有很多明亮的白点, 这些白点的影像已经出现重影, 与之对应的三维图形上是垂直于衬底排列的棒状结构, 如图 3C 所示. 由 AFM 原



A, B, C, D 的溅射气压分别为 0.5, 1.0, 1.2, 1.5 Pa

图 3 沉积在氧化铝模板上的 SiC 的 AFM 图像

Fig. 3 AFM image of the SiC deposited in the alumina templates

理可知,二维图形中点状结构的重影是由于表面的起伏太大,AFM的探针达不到起伏结构的谷底造成的,说明这种情况下生成的SiC纳米棒的长度较长.当溅射气压增加到1.5 Pa时,二维图形中点状结构的数量又明显的减少,棒状结构长度也明显降低,如图3D.其他研究者用溅射和CVD方法研究了沉积在氧化铝模板上一些材料的性质,形成了沿着氧化铝模板孔洞生长纳米棒或纳米管状结构^[5-7].

对于一维纳米材料的生长,有很多种形成机理,最典型的是气相-液相-固相(VLS)生长过程,但是VLS生长需要催化剂.我们实验中没有用到任何形式的催化剂,因此不属于VLS生长机理.而是一种模板孔洞限制材料生长的机理.根据溅射理论,从溅射靶上被氩离子轰击出的SiC团簇,一部分到达衬底表面上,在氧化铝模板骨架上迁移,另一部分直接溅射进入模板孔洞内,这两部分比率决定样品的生长形貌,而溅射气压与生长速率有紧密的联系,因此,气压的改变对氧化铝模板上生长SiC材料有决定性的影响.

2.2 光致发光

图4是上面样品对应的光致发光谱图,可以看出在550~700 nm之间有明显宽的发光峰出现在PL谱中,而且随着气压的升高,PL谱的强度先增大后减小,在1.2 Pa时强度达到最大.

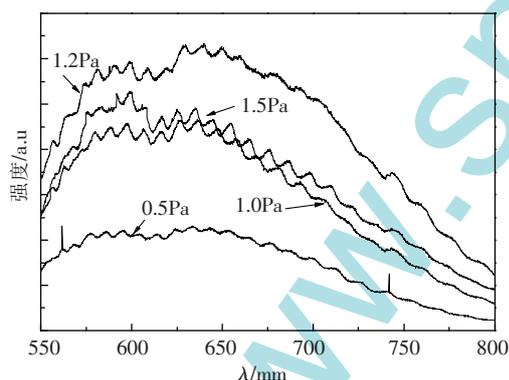


图4 不同溅射气压下沉积在氧化铝模板上的SiC光致发光谱图

Fig. 4 Photoluminescence spectra of SiC deposited in the alumina template at different sputtering pressure

对于在氧化铝衬底上沉积SiC的发光起源,有2种可能原因:一个来源于SiC材料本身,另一个来源于模板自身.根据我们以前的研究^[8-9],SiC材料内部的发光中心所引起的发光在近紫外区域.而本实验中发光峰位位于黄光和红光区域,因此不是由SiC内部发光中心引起的.图4中发光峰的主要来

源还是氧化铝模板中的2种顺磁性的氧空位F和F⁺发光中心^[10],但是发光强度比单纯的氧化铝模板强.发光强度随着气压的改变的原因,是由于SiC沉积在氧化铝模板上之后,氧化铝模板与SiC接触界面附近的氧元素在溅射过程中迁移进入SiC材料中,增加了氧化铝模板中的发光中心数目,而接触面积的大小和溅射气压有密切关系,可以说是SiC材料的沉积增强了氧化铝模板的发光.

3 结 论

利用氧化铝模板作为衬底,通过改变溅射气压,可以制备不同结构的纳米SiC,同时,沉积在氧化铝模板上的SiC能够对氧化铝模板的自身的发光起到增强的作用,可以得到稳定的可见光发射.

参考文献:

- [1] Dogan S, Teke A, Huang D, et al. 4H-SiC photoconductive switching devices for use in high-power applications [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82: 3107-3109.
- [2] Devanathan R, Gao F, Weber W J. Amorphization of silicon carbide by carbon displacement [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84: 3909-3911.
- [3] 徐大印, 何志巍, 王春苗, 等. 磁场作用下氧化铝模板孔洞平行于衬底生长的方法 [J]. 烟台大学学报: 自然科学与工程版, 2012, 25: 19-21.
- [4] 廖卫平, 左进红, 安立敦. Au/Al₂O₃/Al 整体型催化剂的研究 [J]. 烟台大学学报: 自然科学与工程版, 2009, 22: 14-22.
- [5] Park D H, Kim B H, Jang M G, et al. Characteristics and photoluminescence of nanotubes and nanowires of poly(3-methylthiophene) [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 113116-1-3.
- [6] Sander M S, Gronsky Sands R T, Stacy A M. Structure of bismuth telluride nanowire arrays fabricated by electrodeposition into porous anodic alumina templates [J]. Chem Mater, 2003, 15: 335-339.
- [7] Atalay E, Kaya H, Yagmur V, et al. The effect of back electrode on the formation of electrodeposited CoNiFe magnetic nanotubes and nanowires [J]. Appl Surf Sci, 2010, 256: 2414-2418.
- [8] 徐大印, 刘彦平, 何志巍, 等. 多孔硅衬底上溅射沉积SiC:Tb薄膜的光致发光行为 [J]. 物理学报, 2004, 53(8): 2694-2698.
- [9] Xu Dayin, He Zhiwei, Guo Y P, et al. Fabrication of quasi-one dimension silicon carbide nanorods prepared by RF sputtering [J]. Microelectronic Engineering, 2006, 83: 89-91.
- [10] Du Y, Cai W L, Mo C M, et al. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays

[J]. Appl Phys Lett , 1999 , 74: 2951–2953.

Structural and Luminescent Properties of Nano-SiC Deposited on Anodic Alumina Templates

XU Da-yin¹ , YANG Yong-dong¹ , HE Zhi-wei² , LI Jian-ping¹ , WU Xian-cheng¹

(1. Institute of Opto-Electronic Information Science and Technology , Yantai University , Yantai 264005 , China; 2. Department of Physics , China Agricultural University , Beijing 100083 , China)

Abstract: We use second-anodization to prepare high-quality alumina templates , and then use magnetron sputtering to grow amorphous SiC material on these anodic alumina templates. Atomic force microscopy (AFM) results show that , it is able to form a layered , point-like and rod-like SiC nanostructure at different sputtering pressure 0.5 – 1.5 Pa. Photoluminescence spectra (PL) show a strong bimodal structure of the emission peak between 550 – 700 nm , with the change in growth conditions , the peaks significantly changes in the intensity. Effects of preparation conditions on the formation of nanostructure and the glow peak changes are analyzed.

Key words: magnetron sputtering; alumina templates; SiC; photoluminescence

(责任编辑 苏晓东)

(上接第 89 页)

Star Chromatic Number of General Mycielski Graphs of Paths and Cycles

WANG Yan-li , WAN Hui-min

(College of Sciences , China University of Mining & Technology , Xuzhou 221116 , China)

Abstract: The star coloring of simple graphs is an important subject of coloring theory. By using the method of structure graph theory , we obtain the star chromatic number of general Mycielski graphs of paths and cycles.

Key words: star chromatic number; general Mycielski graph; path; cycle

(责任编辑 苏晓东)