

连续含铝 SiC 自由膜的制备与发光特性研究

姚荣迁^{1,2,3}, 冯祖德^{1,2}, 张冰洁^{1,2}, 林宏毅^{1,2}, 李思维^{1,2,3}, 余煜玺^{1,2}, 张立同⁴

(1. 厦门大学 福建省特种先进材料重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005; 3. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005;

4. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 通过自制喷膜装置对聚铝碳硅烷(PACS)进行脱泡处理、熔融纺膜,并对其进行氧化交联、高温预烧及高温裂解终烧可制得连续含铝 SiC 自由薄膜。用扫描电镜(SEM)分析薄膜的形貌,通过红外光谱(FIR)分析氧化交联后薄膜的结构变化,通过电子探针(EPMA)、拉曼光谱(Raman)、X射线衍射(XRD)与场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对薄膜进行成分及微观结构分析,采用光致发光谱(PL)对薄膜的光学带隙和发光特性进行了研究。结果表明,熔融纺膜法与 PACS 先驱体法相结合可制得均匀、致密的耐高温连续含铝 SiC 自由薄膜,室温下表现出了 320~440nm 宽谱带发光,其发光峰可分别归因于 $-SiC$ 和 C 簇,且随着烧结温度的提高,发光强度增大。

关键词: 聚铝碳硅烷;先驱体法;碳化硅自由膜;光致发光

中图分类号: TB43;O484.4

文献标识码:A

文章编号:1001-9731(2008)11-1781-04

1 引言

碳化硅(SiC)作为一种极具发展潜力和广泛应用前景的第三代宽带隙($E_g = 2.3 \sim 3.3eV$)半导体材料,由于其具有宽带隙、高临界击穿电场、高热导率、小介电常数和较高电子迁移率,以及抗辐射能力强、结实耐磨损等特性而成为制作高频、大功率、耐高温和抗辐射极端条件下光电子器件的理想材料^[1~3]。利用 SiC 薄膜的宽禁带特征,已有研究者用 SiC 薄膜成功制作了蓝光发光二极管(LED)。但是,与硅、锗等其它半导体材料类似,由于其间接带隙的特征,导致发光性较差。因此人们竞相研究能提高 SiC 发光效率的方法,由于量子尺寸效应和量子限制效应,无定形 SiC、多孔 SiC 或纳米 SiC 及其复合材料能够有效提高其发光效率^[4~7]。然而,此发光元件制作复杂,需借助基片,在 SiC 薄膜与衬底基片之间由于热膨胀系数与晶格不匹配,会造成 SiC 薄膜晶格缺陷密度高,势必会严重破坏元件的特性,使其发光效率降低,且使用寿命缩短。

SiC 薄膜制备技术已有许多方法,目前国内外研

究大多集中在如离子注入法、化学气相沉积(CVD)、物理气相运输(PVT)、液相外延生长(LPE)、分子束外延法(MBE)、离子体化学气相沉积(PECVD)、磁控反应溅射(RMS)和激光脉冲沉积(PLD)等^[7~9]。随着化学气相沉积技术的不断成熟,CVD 方法已经广泛地应用于 SiC 薄膜材料的生长,但 CVD 法的最大缺陷是均涉及较高沉积温度、所得薄膜匹配性差以及氢影响等问题^[6~10]。此外以上方法均借助基材进行沉积 SiC 薄膜,存在晶格失配和热膨胀系数失配等问题,因此形成的薄膜中常存在大量失配应力引起的缺陷。

目前许多研究通过掺杂来提高 SiC 薄膜的发光性能和稳定性,掺铝的 SiC 薄膜具有很好的电学性能^[11]。本文采用聚铝碳硅烷(PACS)为先驱体,通过熔融纺膜,氧化交联和高温裂解相结合,可得到耐高温的连续含铝 SiC 自由薄膜,并对薄膜进行测试分析。本文的研究结果为提高 SiC 薄膜发光效率提供一种新的途径,并且具有工艺简单、产品的成分和结构可控、成本低、质量高、性能好、厚度可调节及连续自由等特点,对实现 SiC 薄膜高效率发光具有重要意义。目前国外对含铝自由薄膜的研究报道很少,国内更是很少涉及。

2 实验

2.1 连续含铝 SiC 自由薄膜制备

称取 10g 的 PACS(数均分子量:2040)固体放入自制喷膜装置中,置于脱泡炉内,在 340 保温 3h。取出喷膜装置,立即放入小型熔融纺丝机,设置纺膜温度 320,进行纺 PACS 薄膜。在喷膜板出口处喷上硅油进行润滑,把熔融的连续 PACS 自由原膜拉制出来,缠绕在卷丝筒上,调节好卷丝筒的转速,使得 PACS 薄膜均匀地缠绕,通过调节转速也可控制 PACS 薄膜的厚度。将制得的 PACS 薄膜放入高温炉中进行不熔化预处理(氧化交联),通入空气,流量为 200ml/min,设置升温程序:30min 温度从室温升到 100,再 8h 升至 180,然后在 180 保温 3h,自然炉冷后取出。

交联完后进行预烧:把经过预处理过的一部分样品放在石墨纸载样台上,放入 1000 快速升温管式

* 基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(50532010);总装预研基金资助项目(9140A12040107QT87)

收到初稿日期:2008-06-02

收到修改稿日期:2008-07-16

通讯作者:冯祖德

作者简介:姚荣迁(1982-),男,福建泉州人,在读博士,师承冯祖德教授,从事材料超微结构与材料设计研究。

炉内,通入高纯氮气保护,流量为 200ml/min,设置升温程序:以 300 /h 从室温升到 900 ,在 900 保温 1h,自然炉冷后取出。然后分别进行 1600、1700 和 1800 终烧;把样品放入 2000 快速升温管式炉内,通入高纯氮气保护,流量为 200ml/min,3 次不同烧结升温程序分别设置为:以 40 /min 从室温升到 1600、1700 和 1800 ,不保温,自然炉冷后取出,即可制得 3 种不同烧结温度的连续含铝 SiC 自由薄膜。

2.2 测试与表征

用日本 Nicolet-360 型 FT-IR 红外分析仪对 PACS 氧化交联前后进行红外光谱分析;采用 LEO1530 场发射扫描电镜 (SEM) 观察连续含铝 SiC 薄膜的微观形貌,通过日本 JEOL-8100 电子探针 (EMPA)、D/max-RC 型转靶 X 射线衍射仪 (XRD)、法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微拉曼 (Raman) 光谱仪和加速电压为 300kV 的场发射高分辨透射电子显微镜 (Tecnai F30) 对薄膜进行成分及微观结构分析,采用日本日立 F-4500 型荧光分光光度计在氙灯激发下分析了薄膜的发光特性。

3 实验结果与分析

3.1 氧化交联 FT-IR 结构分析

从图 1 两谱线相比可以发现,PACS 氧化交联后的 2100cm^{-1} 处 Si—H 键的吸收峰强度变小, 1020cm^{-1} 处的吸收峰由于 Si—O—Si 吸收峰的重叠而增强,Si—CH₃ 吸收峰的强度非常相似,略有减小。此外,在 1710cm^{-1} 处可看到有羰基吸收峰出现。所以判断连续 PACS 自由原膜结构中含有活泼的 Si—H 键,在氧化交联过程中,Si—H 遇氧发生氧化反应,在 PACS 分子间形成 Si—O—Si 交联结构,同时伴随少量的 Si—CH₃ 被氧化生成羰基。

外,在 1710cm^{-1} 处可看到有羰基吸收峰出现。所以判断连续 PACS 自由原膜结构中含有活泼的 Si—H 键,在氧化交联过程中,Si—H 遇氧发生氧化反应,在 PACS 分子间形成 Si—O—Si 交联结构,同时伴随少量的 Si—CH₃ 被氧化生成羰基。

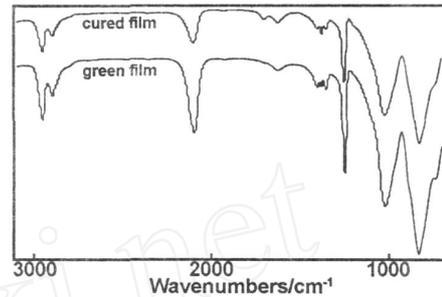


图 1 连续 PACS 自由原膜氧化交联前后的红外谱图
Fig 1 Infrared spectra of continuous freestanding PACS green film before and after oxidation cross-linking

3.2 薄膜 SEM 分析

从表面形貌分析图 (图 2 (a) ~ (f)) 可以看出,1600、1700 和 1800 烧结的含铝 SiC 薄膜表面光滑、均匀致密、无明显缺陷,通过横断面放大可观察到 1600 烧结的薄膜略显粗糙,但无明显孔洞,其厚度大约为 $20\mu\text{m}$,说明 PACS 在脱泡过程中无残留气泡。而经过 1700 烧结的薄膜粗糙程度减弱,并有少量微小孔洞。经过 1800 烧结的薄膜均匀致密、无裂纹,其厚度大约为 $19\mu\text{m}$,体积略有收缩,说明 1800 烧结的薄膜致密化程度比较高。

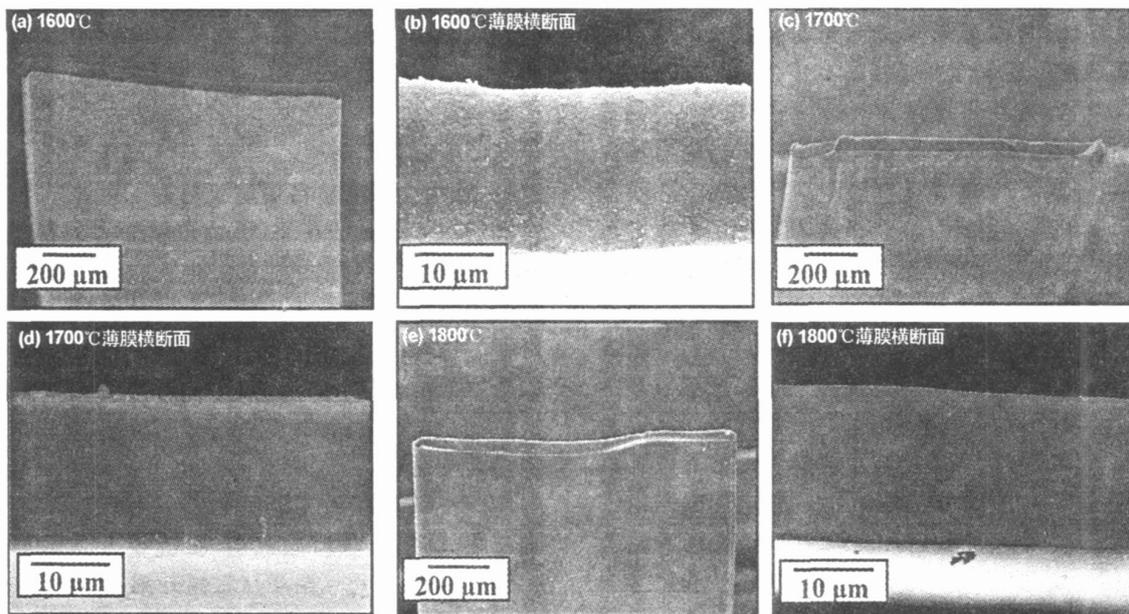


图 2 连续含铝 SiC 自由薄膜不同温度高温裂解烧结的 SEM 图

Fig 2 SEM images of pyrolyzed SiC(Al) films at different temperature

3.3 薄膜成分分析

采用 EPMA 对 3 种不同烧结温度的连续含铝 SiC 自由薄膜分析得到的元素组成如表 1 所示,从表 1 中可看出,连续含铝 SiC 自由薄膜含有 Si、Al、C、O 4 种

元素。随着烧结温度的升高,薄膜中 Si、Al 含量增大,C、O 含量减少,并且 C/Si 比值同样减小,特别 1800 烧结后接近 1:1。

表 1 不同烧结温度的含铝 SiC 自由薄膜元素分析

Table 1 The chemical analysis of the pyrolyzed SiC (Al) films at different temperature

样品	元素分析(质量分数, %)				C/ Si (原子分数)
	Si	C	O	Al	
1600	61.45	35.26	2.40	0.89	1.34
1700	65.32	31.92	1.64	1.12	1.14
1800	67.65	29.81	1.06	1.48	1.03

3.4 微观结构分析

3.4.1 XRD 分析

从图 3 可以看出,连续含铝 SiC 自由膜主要的相是 β -SiC 晶体,并含有 α -SiC 微晶。谱线显示了 β -SiC 的 3 个比较尖锐的衍射峰(111) ($2\theta = 35.528^\circ$);(220) ($2\theta = 59.862^\circ$);(311) ($2\theta = 71.758^\circ$)。随着烧结温度的升高,3 个衍射峰更加尖锐,温度为 1800 时,用 Scherrer 公式计算所得薄膜中 β -SiC 的表观平均晶粒尺寸大约为 150nm。说明随着温度的提高, β -SiC 的结晶越完全。同时,衍射图上也出现了 α -SiC(34,37 $^\circ$)的衍射峰,但 3 种不同烧结温度该衍射峰的强度变化不明显,说明 α -SiC 晶粒尺寸无明显差别,但随着温度的升高, α -SiC 晶粒的比例会增大^[12]。图中还出现了 Al_4O_4C 的特征峰(65 $^\circ$),并且随着温度的升高,强度有所降低。

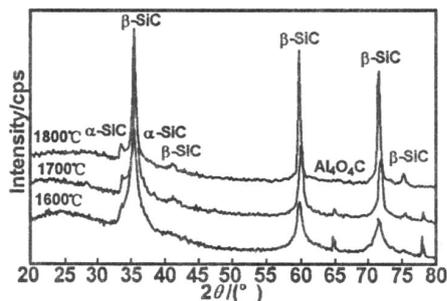


图 3 连续含铝 SiC 自由薄膜的 XRD 衍射图

Fig 3 XRD of continuous freestanding SiC(Al) films

3.4.2 Raman 光谱分析

Raman 光谱是表征游离碳(碳簇)非常有效的技术,3 种不同烧结温度的连续含铝 SiC 自由薄膜 Raman 光谱分析结果见图 4。

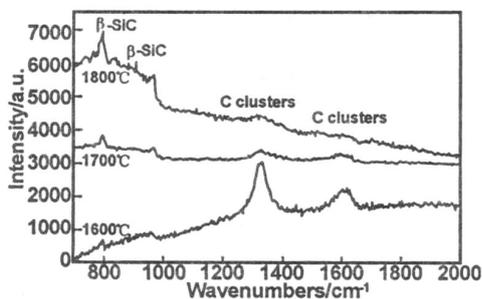


图 4 不同烧结温度连续含铝 SiC 自由薄膜的 Raman 光谱图

Fig 4 Raman spectroscopy of continuous freestanding SiC(Al) films

图中谱线显示了无定形游离碳的 2 个比较尖锐的特征峰,分别位于 1347 和 1600 cm^{-1} 处。1600 烧结的薄膜谱线的这两个特征峰最尖锐,随着烧结温度的升高,强度变低,说明游离碳含量降低。此外,在 790 和 967 cm^{-1} 处还出现了 α -SiC 的拉曼峰,随烧结温度升高,峰强明显增大,说明 α -SiC 晶粒增大。在 1600 烧结的薄膜谱线中游离碳的峰明显高于 α -SiC,这不能说明含量就比 α -SiC 多,因为拉曼光谱对游离碳非常敏感,只要存在微量的游离碳,谱图就显示很强的游离碳拉曼特征峰^[12]。

3.4.3 TEM 分析

为了进一步研究含铝 SiC 自由薄膜的微观结构,特别对 1800 烧结的含铝 SiC 薄膜进行 HRTEM 分析,从连续含铝 SiC 自由薄膜的高分辨电子显微照片(见图 5)中可以清楚地看出, β -SiC 晶体和游离碳的存在,并且有明显的界面。 β -SiC 晶体内部大量存在由于热失配形成的堆垛层错,游离碳为无定形的, β -SiC 微晶颗粒可能分散地镶嵌在 β -SiC 晶体里。

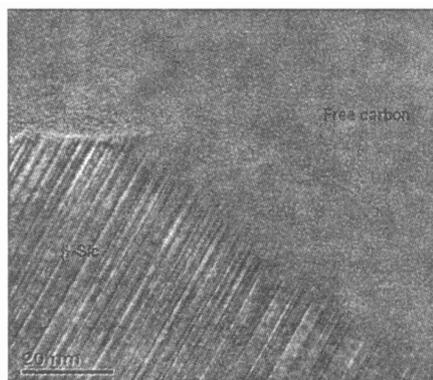


图 5 1800 烧结连续含铝 SiC 自由薄膜的 HRTEM 图

Fig 5 HRTEM image of continuous freestanding SiC (Al) film pyrolyzed at 1800

3.4.4 光致发光特性分析

在图 6 所示意 PL 谱中可以看到,在 243nm 激发下,连续含铝 SiC 自由膜在 320 ~ 440nm 之间有较宽的发射峰,最高位置在 385nm,图中 4 曲线分别为 1200 烧结的不含铝 SiC 薄膜,1600、1700、1800 烧结的含铝 SiC 薄膜的 PL 谱线。含铝 SiC 薄膜随烧结温度的升高,发射峰的强度变大。1200 烧结的不含铝 SiC 薄膜发射峰的位置同样在 385nm,但强度比 3 种不同烧结温度的铝 SiC 薄膜要弱得多。因此掺铝使 SiC 薄膜发光效率得到大力提高。

3.5 讨论分析

从以上实验分析结果可知,采用熔融纺膜与 PACS 先驱体相结合可制得连续含铝 SiC 自由薄膜。通过空气进行氧化交联不熔化处理,PACS 结构中的 Si—H 键遇氧发生氧化反应,在 PACS 分子间形成 Si—O—Si 交联结构,方法经济、简单。

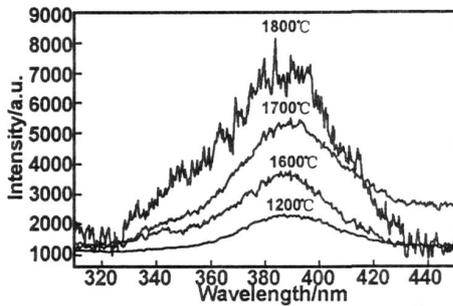
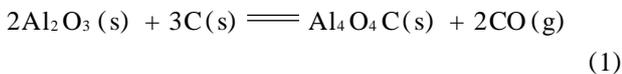


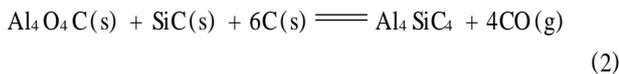
图6 室温下连续 SiC 自由薄膜在氙灯激发下的光致发光光谱

Fig 6 Room temperature photoluminescence (PL) of continuous freestanding SiC (Al) films under the excitation of a Xe lamp

通过 SEM 观察,1800 烧结的连续含铝 SiC 自由薄膜只有局部区域有微小孔洞缺陷,大部分区域未发现缺陷,表面光滑、横断面均匀致密,其厚度大约为 20 μ m。微小孔洞应是 PACS 在高温裂解烧结中有气体产生造成的,当温度 > 1500 时,体系可发生以下反应:



有 CO 气体放出,当温度 > 1600 时,体系可发生以下反应^[13]:



继续有 CO 气体放出,并且消耗了体系中的 -SiC 和游离碳,这说明了 1700、1800 含铝 SiC 自由膜横断面有微小孔洞,且游离碳减少。由此可知,含铝 SiC 薄膜结构中,氧主要以 Al₄O₄C 相存在,对 -SiC 晶体生成有明显的抑制作用,它在高温下反应成气态 CO 逸出后,一方面将在薄膜本体留下微小孔洞,有助于体系松弛应力;另一方面,脱抑后的 -SiC 晶粒迅速长大。这说明掺铝可提高烧结温度,增强薄膜耐高温性能,有助于 -SiC 晶粒的生成。

从 XRD、Raman 光谱及 HRTEM 微观结构的分析结果,可知薄膜以 -SiC 晶体和游离碳为主,细小的等轴 -SiC 晶弥散分布在晶体中,且可能含有少量 Al₄SiC₄ 与 Al₄O₄C^[12]。-SiC 晶粒尺寸无明显差别,但随温度升高,-SiC 晶粒的比例有所增大。

由于 SiC 是间接带隙半导体材料,在室温下,它的发光效率非常低。普通 PCS 为先躯体制备的 1200 烧结的 SiC 自由薄膜含有 -SiC 细小的等轴微晶、非晶相基体 SiO_xC_y 和游离碳,其 PL 谱中出现了 385nm (3.22eV) 的发光峰,这因为样品中存在大量的 Si-O_x 键,而 Si-O_x 键层中又存在着某种缺陷和杂质,可构成能量接近 3.22eV 的发光中心。当受光激发时,在晶粒中形成束缚态激子,当电子获得足够大的能量成为自由电子并到达 Si-O_x 层中时弛豫到缺陷态,后跃迁到基态,从而导致能量为 3.22eV 的发光^[14]。

含铝 SiC 自由薄膜含有 -SiC 微晶,由于量子尺寸效应理论可知,3.22eV 的发光中心应由它引起,可以推测该发光峰对应于薄膜内存在的 -SiC,可能是 2H-SiC、4H-SiC 或 6H-SiC 的声子辅助价带到导带间的复合发光。2H-SiC、4H-SiC 和 6H-SiC 在室温下分别表现很强的 370nm (3.33eV)、380nm (3.26eV) 和 398nm (3.12eV) 附近的光辐射^[15,16]。随着烧结温度的提高,-SiC 微晶的比例逐步增加,薄膜发光强度增大。此外,本实验中 412nm 处可能存在 C 簇(游离碳)的发光峰,且随着温度的升高而增强,C 簇的发光目前越引人们的关注,它主要涉及到存在一个最佳的 C 簇尺寸或是最佳的烧结温度,以令其有效的发光^[4,17]。

根据以上研究,PACS 无机化烧结过程中,少量气体 CO 逸出使薄膜局部具有显微孔洞,无较大裂纹,充分说明连续含铝 SiC 自由薄膜均匀致密,1800 烧结使得薄膜耐高温性更强,对发挥薄膜优异性能有利,为进一步探索其在高温、强辐射光电子器件等领域中的应用和发展奠定基础。

4 结 论

(1) 以 PACS 为原料,通过自行设计的喷膜板,采用熔融纺膜与先驱体转化法相结合制得耐高温的连续含铝 SiC 自由薄膜致密、均匀、基本无孔洞,其厚度可通过调节喷丝板尺寸大小和纺膜速度进行控制,薄膜的厚度大约在 10~30 μ m。

(2) 连续含铝 SiC 自由薄膜以 -SiC 晶体和游离碳为主,细小的等轴 -SiC 晶弥散分布在晶体中。薄膜在室温下表现出了 320~440nm 宽谱带发光,其发光峰可分别归因于 -SiC 和 C 簇,并且随着烧结温度的提高,-SiC 微晶的比例逐步增加,薄膜发光强度增大。

参考文献:

- [1] 王娟,冯坚,杨大祥,等. [J]. 功能材料,2005,36(1):54-56.
- [2] Harris C I, Savage S, Konstantinov A, et al. [J]. Appl Surf Sci, 2001, 184:393-398.
- [3] Derycke V, Soukiassian P G, Amy F, et al. [J]. Nature, 2003, (2):253-258.
- [4] 沙振东,吴雪梅,诸葛兰剑. [J]. 微细加工技术,2006, (1):23-26.
- [5] Suzuki H, Araki H, Tosa M, et al. [J]. J Cryst Growth, 2006, 294:464-468.
- [6] 李晋闽. [J]. 物理, 2000, 29(8):481-487.
- [7] Matsumoto T, Takahashi J, Tamaki T, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1994, 64(2):226-228.
- [8] Golecki I, Reindinger F, Marti J. [J]. Appl Phys Lett, 1992, 60(14):1703-1705.
- [9] Colombo P, Paulson T E, Pantano C G. [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80:2333-2340. (下转第 1788 页)

Influence of deposition time on TiO₂ photocatalyst films deposited by dc reactive magnetron sputtering

ZHANG Wen-jie^{1,2}, ZHU Sheng-long², LI Ying², WANG Fu-hui², HE Hong-bo³

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,

The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

3. Institute of Applied Ecology, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: TiO₂ thin films with photocatalytic activity were deposited on microscope glass slides by means of dc magnetron sputtering. Uniform and transparent TiO₂ thin films could be prepared when oxygen flow rate surpassed its threshold. The substrate temperature ran up quickly to 110 °C in the first hour and the final substrate temperature after seven hours was no more than 130 °C. The film deposited for two hours was amorphous, whereas anatase crystal phase appeared in the film deposited from three to seven hours. The amorphous films and the films composed of small crystalline particles performed quantum size effects and their band edges had a blue shift compared with the well-crystallized films. The titanium in the films was in the oxidation state of Ti⁴⁺. The transmittance of the films decreased and the photocatalytic activity of the films increased steadily with increasing deposition time and film thickness.

Key words: magnetron sputtering; TiO₂; photocatalysis; deposition time; thin film

(上接第 1784 页)

[10] Wach R A, Sugimoto M, Yoshikawa M. [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90 (1) :275-278.

[11] Wu X M, Dong Y M, Zhuge L J, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78 :4121-4123.

[12] Yu Yuxi, Tang Xueyuan, Li Xiaodong. [J]. Compos Sci Technol, 2008, doi: 10. 1016/j. compscitech. 2008. 02. 010.

[13] Inoue K, Yamaguchi A. [J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86 (6) : 1028-1030.

[14] 张志敏, 谢二庆, 林洪峰, 等. [J]. 半导体学报, 2003, 24 (9) :942-945.

[15] Torchynska T V, Cano A D, Dybic M, et al. [J]. Physica B, 2006, 376-377 :367-369.

[16] 于 威, 何 杰, 孙运涛, 等. [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(4) :506-508.

[17] Zhuge L J, Wu X M, Li Q, et al. [J]. Physics E, 2004, 23 :86-91.

[18] 姚荣迁, 唐学原, 王艳艳, 等. [J]. 金属热处理, 2007, 32 (8) :55-58.

Fabrication and photoluminescence properties of continuous freestanding SiC(Al) films

YAO Rong-qian^{1,2,3}, FENG Zu-de^{1,2}, ZHANG Bing-jie^{1,2}, LIN Hong-yi^{1,2},
LI Si-wei^{1,2}, YU Yu-xi^{1,2}, ZHANG Li-tong⁴

(1. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

4. State Key Lab. of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The perfect and dense continuous freestanding SiC(Al) films were synthesized using the innovative technique of melt spinning of precursor. Polyaluminocarbosilane (PACS) was melt spun, cured and pyrolysis treated in the inert gas at high temperature. The microscopic surface and cross-section of resulting freestanding SiC(Al) films were investigated by SEM (scanning electron microscope), and their composition and microstructure were characterized by Electron Probe Microanalysis (EPMA), Raman spectrometer, FTIR (fourier transform infrared spectrometer), HRTEM (high resolution transmission electron microscope) and XRD (X-ray diffractometer). Photoluminescence (PL) spectra of the films were observed in the visible range at room temperature. The results showed that continuous freestanding SiC(Al) films contained β -SiC crystals, C clusters and α -SiC nano-crystals. The PL spectrum showed a wide luminescence band from 320 to 440nm, and PL intensity increased with increasing sintering temperature. The origin of PL centered at 385nm might be related to the α -SiC nano-crystals using quantum size effects. And the peak at 412nm was also ascribed to the C clusters.

Key words: polyaluminocarbosilane (PACS); precursor method; freestanding SiC film; photoluminescence