

碳泡沫衬底上氮化铝纳米线的生长及其光致发光特性研究*

程赛^{1)†} 吕惠民¹⁾ 石振海²⁾ 崔静雅¹⁾

1) (西安理工大学应用物理系, 西安 710048)

2) (西安理工大学应用化学系, 西安 710048)

(2011年9月14日收到; 2011年11月3日收到修改稿)

为了简化 AlN/C 复合泡沫材料的制备流程, 本文采用复分解反应法制备 AlN 纳米材料, 并通过 800 °C 退火处理使其在碳泡沫衬底上重结晶为六方相 AlN 纳米线. 通过形貌表征测试, 纳米线为表面光滑的长直形圆柱体, 直径约 50 nm, 长度 10 μm 以上, 在碳微球表面沿 [001] 方向生长. 同时, 采用 VLS 生长机理对纳米线的生长进行了解释. 对样品光致发光谱的研究表明, 中心波长 423 nm 处存在一尖锐发光峰且随温度升高发生明显的红移现象, 系 C 替 N 杂质能级跃迁发光所致. 样品在紫光波段具有良好的光致发光特性, 有望应用于光探测器领域.

关键词: AlN 纳米线, 碳泡沫, 复分解反应, 光致发光

PACS: 62.23.Hj, 81.05.U-, 78.55.-m, 61.50.Ks

1 引言

氮化铝 (AlN) 是 III - V 族直接带隙半导体材料, 其禁带宽度高达 6.2 eV^[1], 因此在紫外探测器、紫外激光器、白光发光二极管^[2,3] 等光电子器件领域有极大的应用潜力. AlN 具有很多优良的品质: 极高的导热率 (320 W/(m·K))、良好的热膨胀系数 (4.3×10^{-6} /K)、低的介电常数 (8.6)、稳定的化学性能以及优良的光学和声学性能^[4,5], 使 AlN 广泛应用于微电子器件基底材料、集成电路封装材料及大功率电子器件散热材料. 近年来, 低维纳米材料成为国内外研究的热点之一, 而 AlN 纳米晶体可以作为金属基复合材料的增强体, 用于改善基底材料力学、热学性能的作用^[6] 最近才被认识到. 目前, 常用的 AlN 纳米线制备工艺有: 直接氮化法^[7]、直流电弧放电法^[8]、碳热还原法^[9] 以及激光烧灼法和气相沉积法^[10]. 以上述方法制备 AlN 纳米线都不同程度的存在转化效率低、线间分离

困难、缺陷多、反应条件苛刻且设备昂贵等问题, 并不适合一般的实验室制备.

碳泡沫是一种以碳原子为骨架, 碳原子之间相互连接形成的三维网状结构轻质多孔材料, 最初由 Ford^[11] 在 1964 年通过热解酚醛树脂制的. 由于具有质轻、孔隙率高、比表面积大、热膨胀系数低以及耐高温、抗热冲击等优良性质, 碳泡沫被广泛应用于高温隔热材料、高性能减震材料、航空航天功能材料及催化、能源环保等领域^[12,13]. 随着碳泡沫材料得到越来越多的重视, 国内外研究学者通过掺杂不同物质 (如 K₂Ti₆O₃ 晶须^[14]、金属锆^[15] 等) 来提高碳泡沫的性能, 使其具有更加广泛的应用前景. Xu 等人^[16] 在热解 Si 气氛中制备出 SiC 晶须增强型碳泡沫, 晶须直径 1—2 μm, 长度约 40 μm, 在碳表面沿 [111] 方向生长. 本文欲用一维 AlN 纳米线代替上述 SiC 晶须, 进而制备出新型复合泡沫材料.

AlN 纳米线作为增强体, 相对而言具有比微球形碳泡沫 (1.007 W/(m·K))^[17] 高出 2 个数量级的导

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074200) 资助的课题.

† E-mail: chengsai151141@163.com

热系数,且其晶格结构、热膨胀系数与碳泡沫接近,能够很好的解决二者的热匹配问题. Erley 等^[18]用 E/C 技术在石墨表面合成 II - VI 族 CdS 纳米晶,通过研究纳米晶半径对光致发光的调谐,成功制备出了第一个能够直接以电信号形式来探测光吸收的设备. 这也就暗示着在碳泡沫衬底上生长 III - V 族 AlN 纳米线,也能够有良好的光致发光特性. 研究其光学性能可以进一步扩展 AlN/C 复合泡沫材料的应用空间,并且极有希望应用于光探测器领域.

本文以碳泡沫材料作为衬底,以 AlCl_3 和 NaN_3 为原料,采用复分解反应法制备 AlN 纳米材料,并通过退火工艺使其在碳微球上重结晶为六方相 AlN 纳米线. 先前的报道中, AlN/C 复合泡沫材料的制备方法^[19]为增强体和基底材料分别制备,二次烧结复合处理. 而本文在不需昂贵大型设备且反应温度较低($\sim 800^\circ\text{C}$)、时间短($\sim 5\text{h}$)的条件下,将 AlN 的制备及复合过程一步进行,是降低 AlN/C 复合泡沫材料制备成本的一种比较好的途径.

2 实验

根据前期研究成果设计一种双层空心微球/网络复合型碳泡沫^[19-21]. 首先,依据微胶囊化原理,在聚丙烯溶液中以 100 ml 热固性酚醛树脂为壁材,30 ml 正硅酸乙酯为芯材制得微胶囊,加热至 70°C 除去正硅酸乙酯(囊芯)后可得到橙黄色酚醛树脂闭孔微球. 通过筛选直径一致($\sim 1\text{mm}$)的树脂微球,并使其呈现空间六角密排分布后,以适当浓度酚醛树脂注模成型,在 60°C 条件下干燥成型脱模,得到酚醛树脂空心微球泡沫材料. 其次,分别以氮气和氩气为保护气体,对酚醛树脂空心微球泡沫材料进行碳化(1100°C , 6 h)、石墨化(2500°C , 3 h)处理,最终得到具有网络结构的空心碳微球泡沫材料.

以上述碳泡沫作为衬底置入 15 ml 自制小型不锈钢反应釜中,在充满 N_2 的手套箱中,将无水 AlCl_3 和 NaN_3 按质量比 3:4 加料,利用除氧剂除去反应釜中的残留物质,密封后将其放入气氛烧结炉中. 在 1 h 内快速升温至 650°C ,保温 3h 使得复分解反应充分进行,然后在 800°C 下退火 2 h,取出反应釜放置在空气中自然冷却至室温. 打开反应釜取出样品,利用去离子水冲洗反应物,滤去反应中

的副产品 NaCl 等杂质,在 $50-60^\circ\text{C}$ 的条件下自然干燥,即可得如图 1 所示的 AlN/C 复合泡沫样品.

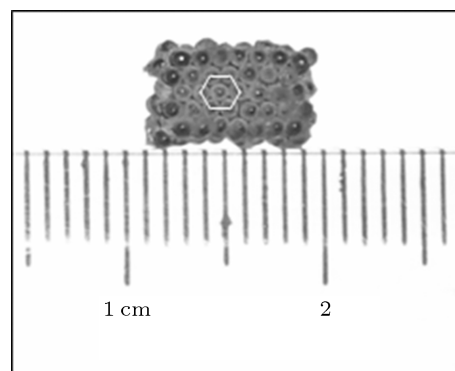


图 1 样品的宏观形貌图

对样品进行表面处理,分别通过扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 对样品的形貌特征进行表征,利用 X 射线衍射 (XRD) 对样品物相进行分析. 在光学性能测试中,对不同温度下的光致发光谱 (PL) 进行了研究.

3 结果与讨论

3.1 微观形貌结构分析

图 1 为双层结构碳泡沫衬底的宏观形貌图,可以看出碳微球大小均一,相互之间结合紧密,呈现空间六角密堆积分布. 反应后的碳泡沫衬底不仅保留了微球结构特点,而且微球表面附着有复分解反应制备的 AlN 纳米材料,并在退火重结晶过程中烧结致密化.

利用 XRD-7000S 对样品进行物相分析,辐射源 $\text{Cu K}\alpha$, 波长 $\lambda = 0.15405620\text{ nm}$, 扫描步长为 0.02° , 每步时间 0.12 s. 如图 2 所示样品主晶相为碳和 AlN, 未观测到其它杂质峰. 图谱中出现了九个与 AlN 相关的衍射峰,表明复分解反应制备的 AlN 样品整体呈现多晶态. 经过与粉末衍射标准联合委员会国际衍射数据中心 (JCPDS-ICDD) 颁布的标准数据 JCPDS:65-0831 对比发现,这些衍射峰位置、强度能够很好与标准数据相符合,因此可以标定样品为六方结构 AlN, 晶格常数为: $a = 0.3109\text{ nm}$, $c = 0.4979\text{ nm}$. 处于 23° 附近的弥散峰半高宽较大,系碳泡沫衬底制备过程中未发生相变的无定形碳^[22]所形成的衍射峰;而 26°

和 45° 附近的衍射峰, 分别对应石墨 (JCPDS:65-6212) 的 (002), (101) 面衍射峰. 其中, 石墨 (002) 面衍射峰半高宽较小、相对强度较大, 这说明碳泡沫衬底的石墨微晶层片取向度高、排列有序, 石墨化程度较高. 退火处理工艺中未增加其他物质衍射峰, 避免了复合材料中两相间的界面问题.

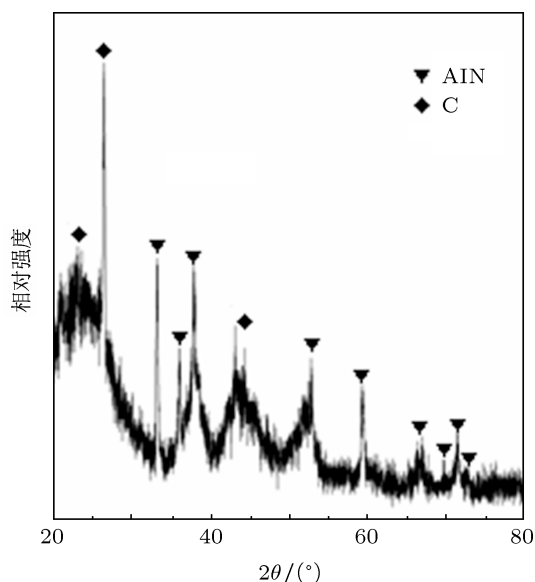


图2 样品的 XRD 图谱

图 3 为 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜得到的碳微球表面 SEM 图, 通过图 3(a) 可以观察到原本光滑的碳微球表面存在有附着物. 对图中选区进一步观察, 如图 3(b) 所示, 这些密布的附着物为分布均匀、生长方向随机的纳米线聚集体组成, 纳米线长度多在 $10\ \mu\text{m}$ 以上.

在碳泡沫表面剥取少许粉末放入无水乙醇中, 经过超声波分散后, 放在铜制筛网上, 通过 JEM-3010 型透射电镜得到单根 AlN 纳米线的表征图. 其中, 图 4(a) 为低分辨率透射电镜图 (LRTEM), 可以看到纳米线呈光滑的长直形圆柱状, 粗细均匀, 无枝杈, 直径为 $50\ \text{nm}$ 左右; 图 4(b) 和 (c) 分别为图 4(a) 中纳米线的高分辨率透射电镜图 (HRTEM) 和选取电子衍射图样 (SAED). 在 SAED 图像中, 可以清晰的看到单晶点阵, 通过对 (001) 和 (010) 晶面的衍射斑点进行标定, 证明该衍射谱取自 [100] 晶带轴, 且纳米线为六方晶系单晶结构, 晶格常数为 $a = 0.3109\ \text{nm}$, $c = 0.4979\ \text{nm}$, 这一点与 XRD 分析结果相一致. 通过 HRTEM 确定纳米线的晶格间距, 晶面距 $0.498\ \text{nm}$ 和 $0.268\ \text{nm}$ 分别对应六方

相 AlN 的 (001), (010) 晶面, 结合 SEAD 对样品的取向分析, 可以判定六方单晶 AlN 纳米线在碳泡沫衬底上的生长沿 c 轴 [001] 方向.

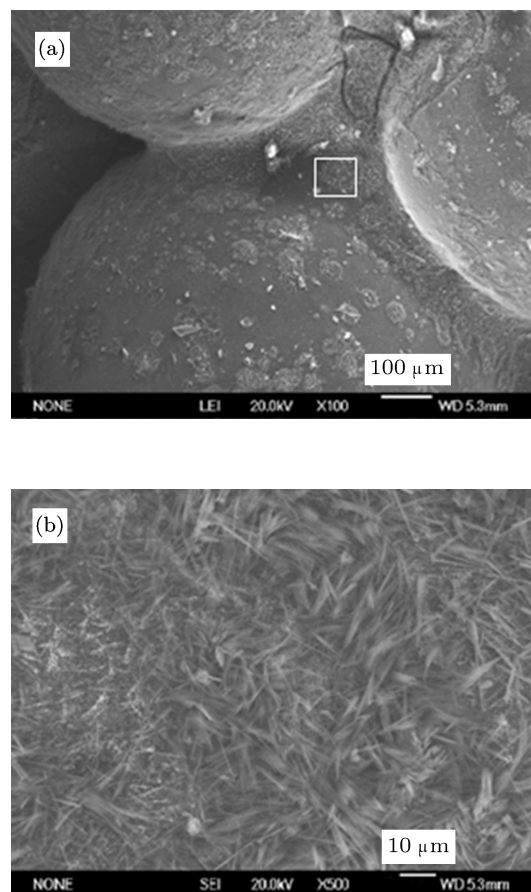


图3 碳微球表面 SEM 图 (a) 可以清楚地看到碳微球表面的附着物; (b) 可以看到附着物由分布均匀、生长方向随机的纳米线聚集体构成

3.2 光致发光特性研究

对样品的光学性质研究中, 利用 F900 PS 光谱仪测量样品不同温度下的光致发光谱 (PL), 激光器峰值功率 $58\ \text{mW}$, 脉宽 $64\ \text{ps}$, 波长 $372\ \text{nm}$. 在图 5 中, 我们惊奇的发现在导电的碳泡沫表面上, AlN 纳米线的发光并没有被其猝灭, 而是在可见光 ($400\text{--}700\ \text{nm}$) 范围内出现了两个明显的发光峰 (带). 其中, 紫光区域中的发光峰随着温度的升高其发光强度基本保持不变, 而其中心波长发生了明显的红移现象. 测试中激光器光源的光子能量低于 AlN 材料能隙宽度, 所以发光峰非本征带间跃迁发光所致, 进而考虑本征杂质能级发光的可能性.

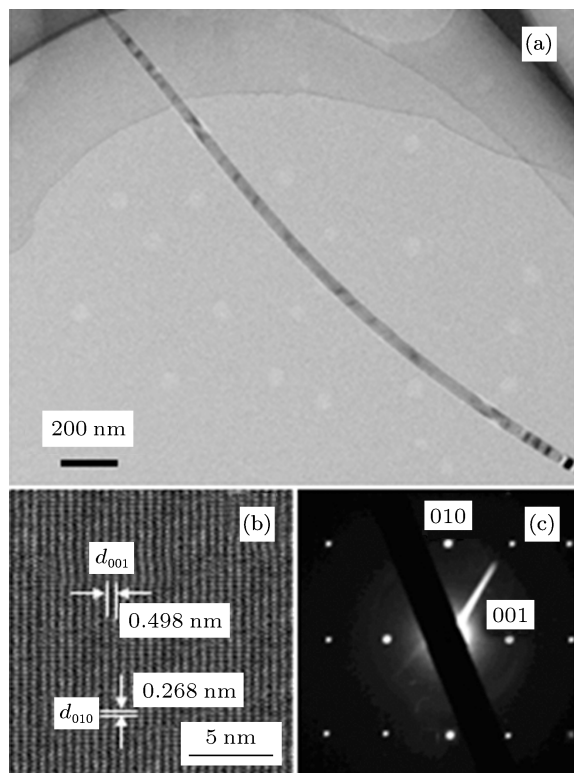
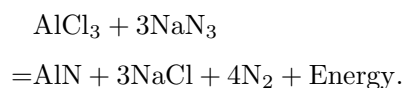


图 4 (a) 单根 AlN 纳米线的 LRTEM 图; (b) 和 (c) 分别为 (a) 中纳米线的 HRTEM 图像和 SAED 花样

碳泡沫作为衬底材料易于提供 C 原子进入 AlN 晶格, 占据 N 位置后形成受主能级, 其杂质能级距价带底的电离能为 0.4 eV^[23]. 根据光子能量计算公式, 激发态电子落入此杂质能级的跃迁发光为 423 nm (2.94 eV), 与测试结果相符合. 因此, 紫光区域中发光峰系 C 替 N 杂质能级跃迁发光所致. 而整个发光峰的单调红移, 则是由温度升高 AlN 半导体带隙缩小造成的. 幸运的是, 该发光峰的红移偏移量较小且未超出紫光范围, 这就为材料的应用奠定了基础. 此外, 大约 630—680 nm 之间出现了一个发光带, 其强度随着温度的升高而明显增大, 但增大的幅度随温度升高有逐渐减缓、并由趋于饱和的趋势, 且中心波长基本保持不变, 无蓝移或红移现象发生, 符合杂质发光的特点. 无样品放入的情况下, 该辐射带依然存在, 究其原因, 为设备玻璃视窗干扰所致, 从而排除了样品对 PL 谱的影响. 研究表明, 样品在紫光波段具有良好的光致发光特性, 制备的 AlN/C 复合泡沫在光探测器方面具有潜在的应用前景.

4 六方相氮化铝纳米线在碳泡沫上的生长过程

以 AlCl₃ 为铝源, NaN₃ 为氮源, 在无溶剂的条件下发生复分解反应生成 AlN, 化学反应方程如下:



由于热处理温度为 650 °C, 远高于 AlCl₃ 的升华温度 (177.8 °C) 和 NaN₃ 的分解温度 (330 °C), 也高于 AlCl₃ 二聚体的分解温度 (440 °C), 因此在加热的过程中, AlCl₃ 首先开始升华, NaN₃ 随后开始分解为 Na⁺, N₂ 和 N³⁻. 此时, 反应釜中充满了游离态的 Na⁺, N³⁻ 离子和 AlCl₃ 分子. 其中, Na⁺ 离子会与 AlCl₃ 发生剧烈反应, 置换出 Al³⁺, 这些 Al³⁺ 与 N³⁻ 结合生成 AlN 并产生副产物 NaCl, 它们以分子或者分子团的形式在反应釜中形成高压过饱和气体. 当炉温升至 800 °C 时, 达到了 NaCl 的熔点温度, 加之反映产生大量的热量, 致使 NaCl 呈现熔融态. 由于多孔网络结构的碳泡沫材料具有较大的比表面积和化学惰性, 本身就是理想的催化剂衬底材料, 这就易于 NaCl 熔融液滴在碳泡

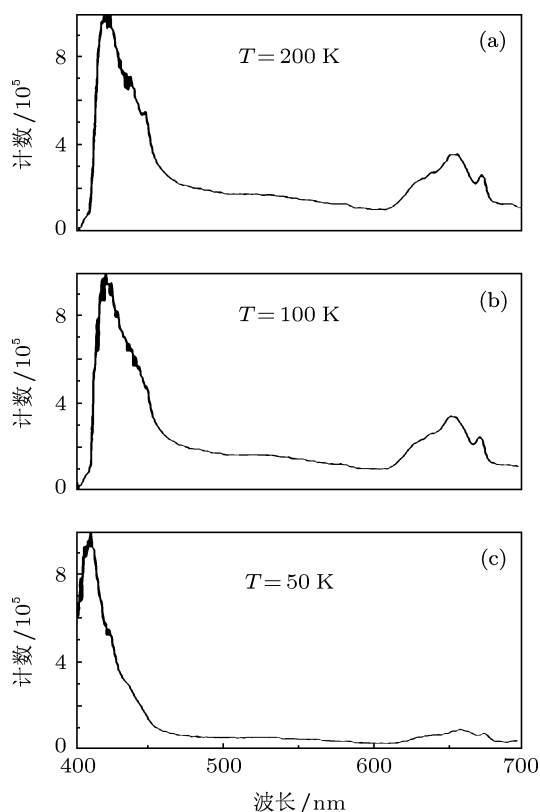


图 5 不同温度下样品的 PL 谱

沫上吸附沉积,然后在表面张力的作用下沿碳微球表面均匀分散开来.随后,NaCl 熔融液滴会不断的吸收饱和气体中的 AlN 分子或 Al^{3+} , N^{3-} 离子,形成固溶体.当 AlN 在固溶体中达到饱和状态后,会在碳泡沫衬底上析出晶核,晶核的形成成为沉积 AlN 纳米线提供了必备条件.随着的固溶体的不断吸附和析出,晶核开始沿长度方向生长,纳米线进入增长的过程;同时,AlN 在其外壁上沉积,纳米线直径增大,直至饱和气体中的 AlN 被耗尽,整个过程遵循 VLS 生长机理.此外,图 4(a) 左上角纳米线的端头为一个针状尖端,类似的结果在他人文献中 [10,24,25] 多次出现,据此判断纳米线符合 VLS 催化剂顶端生长机理.副产物 NaCl 在反应过程中为充当了催化剂,为 AlN 晶核的沉积提供了场所,并在反应结束后通过去离子水冲洗滤去.

5 结论

以碳泡沫为衬底,采用复分解反应法制备 AlN 纳米材料,并通过 800 °C 退火处理使 AlN 在碳微球表面重结晶为六方相纳米线.该方法将 AlN 的制备及复合过程一步进行,简化了流程,可重复性高,是降低 AlN/C 复合泡沫材料制备成本的一种比较好的途径.

通过形貌表征测试,六方相 AlN 纳米线为表面光滑的长直形圆柱体,直径约 50 nm,长度在 10 μ m 以上,在碳泡沫衬底上沿 [001] 方向生长.同时,采用 VLS 生长机理对纳米线的生长进行了解释.光致发光谱的研究表明,紫光波段存在一尖锐发光峰,其中心波长位于 423 nm 处且随温度升高发生明显的红移现象,系 C 替 N 杂质能级跃迁发光所致.实验证明,样品在紫光波段具有良好的光致发光特性,AlN/C 复合泡沫有望应用于光探测器领域.

- [1] Slack G A, McNelly T F 1976 *J. Cryst. Growth* **34** 263
- [2] Taniyasu Y, Kasu M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 131910
- [3] Lv H M, Chen G D, Yan G J, Ye H G 2007 *Chinese Physics* **16** 2814
- [4] Li Z J, Tian M, He L L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 098101 (in Chinese) [李志杰, 田鸣, 贺连龙 2011 物理学报 **60** 098101]
- [5] Gao X Q, Guo Z Y, Cao D X, Zhang Y F, Sun H Q, Deng B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3418 (in Chinese) [高小奇, 郭志友, 曹东兴, 张宇飞, 孙慧卿, 邓贝 2010 物理学报 **59** 3418]
- [6] Kida M, Weber L, Monachon C, Mortensen A 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 64907
- [7] Shen L H, Cui Q L, Cheng T M 2008 *Electronic Components and Materials* **27** 78 (in Chinese) [沈龙海, 崔启良, 成泰民 2008 电子元件与材料 **27** 78]
- [8] Yang S L, Gao R S, Yu R H 2009 *Rare Metal Materials and Engineering* **38** 991 (in Chinese) [杨松林, 高润生, 于荣海 2009 稀有金属材料与工程 **38** 991]
- [9] Zhang Q X, Wang Y F, Wang H J 1998 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **8** 177 (in Chinese) [章桥新, 王玉伏, 汪惠娟 1998 中国有色金属学报 **8** 177]
- [10] Yang S L, Niu P L, Yu R H 2010 *J. Chin. Ceram. Soc.* **33** 1297 (in Chinese) [杨松林, 牛培利, 于荣海 2010 硅酸盐学报 **33** 1297]
- [11] Ford W 1964 *U.S. Patent* 3121050
- [12] Bao Y, Zhan L, Wang C, Wang Y, Qiao W, Ling L 2011 *Mater. Lett.* **65** 3154
- [13] Zhang S, Liu M, Gan L, Wu F, Xu Z, Hao Z, Chen L 2010 *New Carbon Mater.* **25** 9
- [14] Luo R, Ni Y, Li J, Yang C, Wang S 2011 *Mater. Sci. Eng. A* **528** 2023
- [15] Li W Q, Zhang H B, Xiong X, Xiao F 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **527** 2993
- [16] Xu S, Qiao G, Wang H, Li D, Lu T 2008 *Mater. Lett.* **62** 4549
- [17] Tian Z, Li K Z, Li H J, Shi Z H 2008 *J. Inorg. Mater.* **23** 1171 (in Chinese) [田卓, 李克智, 李贺军, 石振海 2008 无机材料学报 **23** 1171]
- [18] Erley G, Gorer S, Penner R M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2301
- [19] Zhao C, Lv H M, Wei P 2011 *Carbon Techniques* **30** 10 (in Chinese) [赵超, 吕惠民, 魏萍 2011 炭素技术 **30** 10]
- [20] Lv H M, Shi Z H, Zhao C, Wei P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7956 (in Chinese) [吕惠民, 石振海, 赵超, 魏萍 2010 物理学报 **59** 7956]
- [21] Shi Z H, Li K Z, Li H J, Wang C, Li Z Q 2005 *J. Funct. Mater.* **36** 1944 (in Chinese) [石振海, 李克智, 李贺军, 王闯, 李照谦 2005 功能材料 **36** 1944]
- [22] Zhang Y F, Sun Y L 2010 *Coal Conversion* **33** 19 (in Chinese) [张永发, 孙亚玲 2010 煤炭转化 **33** 19]
- [23] Tansley T L, Egan R J 1992 *Phys. Rev. B* **45** 10942
- [24] Hou X, Yue C, Kumar Singh A, Zhang M, Chou K 2010 *J. Solid State Chem.* **183** 963
- [25] Jung W, Uk Joo H 2005 *J. Cryst. Growth* **285** 566

Growth and photoluminescence character research of aluminum nitride nanowires upon carbon foam substrate*

Cheng Sai^{1)†} Lü Hui-Min¹⁾ Shi Zhen-Hai²⁾ Cui Jing-Ya¹⁾

1) (*Department of Applied Physics, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China*)

2) (*Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China*)

(Received 14 September 2011; revised manuscript received 3 November 2011)

Abstract

To simplify preparation process of AlN/C composite foam, AlN nanomaterials are prepared via double decomposition reaction and then 800 °C annealing process to recrystallize hexagonal AlN (h-AlN) nanowires on carbon foam substrate. For the morphology characterization it follows that, h-AlN nanowires with straight cylindrical morphology grow along the [001] direction on carbon microspheres surface and are about 50 nm in diameter and several micrometers in length. Meanwhile, the growth mechanism of nanowire is interpreted as vapor-liquid-solid (VLS) process. The photoluminescence (PL) spectrum of as-prepared sample is also researched, and the results show that a sharp photoluminescence peak appears at 423 nm and shifts toward the red side with temperature increasing. The peak is attributed to the transition luminescence, owing to the substitution of C for N impurity energy level. The sample has good PL character in purple light band and is potential to be used in the photodetector field.

Keywords: aluminum nitride nanowires, carbon foam, double decomposition reaction, photoluminescence

PACS: 62.23.Hj, 81.05.U–, 78.55.–m, 61.50.Ks

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074200).

† E-mail: chengsai151141@163.com