

掺碳 SiO_2 薄膜的室温可见光致发光研究*

王印月 薛 华 郭永平 甘润今¹ 孙燕杰 张亚菲 杨映虎 陈光华

(兰州大学物理系 兰州 730000)

(¹北京机械工业学院基础部 北京 100085)

摘要 用射频共溅射技术和后退火工艺制备出了埋入 SiO_2 中的碳复合膜, 在室温下测到了强的可见光致发光谱(峰位在 2.22eV). 研究了衬底温度、退火温度、薄膜厚度对发光谱的影响. 通过喇曼散射谱、红外透射谱和 X 光衍射谱的测量, 对复合膜的结构进行了探讨.

PACC: 7865, 7830, 8140

1 引言

随着科学技术的发展, 各种新型功能薄膜材料不断涌现, 其中半导体纳米材料是颇具生命力的一种. 当材料的尺寸一旦达到了纳米量级, 即分子级尺寸范围, 物质的物理化学性质会发生根本性的变化, 使材料具有了体材料所不具备的性能. 纳米半导体薄膜以其在光学方面表现出的奇异特性和在光电方面广泛的应用前景, 引起了人们浓厚的兴趣. 目前, 对 IV 族元素半导体 (Ge, Si) 的纳米结构在室温的可见光致发光研究已得到了学术界的广泛关注^[1-3].

金刚石结构的 C 和 Ge, Si 都属 IV 族元素半导体. 金刚石在自然界中的含量极少, 人工生长条件要求很高, 不易制备. 但自然界中碳的含量很多, 因此研究纳米尺寸碳的制备和性质是开发新材料的一个重要方面. 目前, 国内外对埋入 SiO_2 薄膜中的碳的研究很少^[4].

我们用 RF 共溅射技术和后退火处理工艺成功地制备出埋入 SiO_2 中的纳米 Ge 或 Si 复合膜. 研究了它们的结构和可见发光特性之后, 又成功地制备出了埋入 SiO_2 中的碳 (C- SiO_2) 复合膜, 在室温观察到了强的可见光致发光. 研究了衬底温度 T_s 、退火温度 T_a 、薄膜厚度 d_T 对发光谱的影响, 用 Raman、IR、XRD 测量方法研究了复合膜的结构.

2 样品制备

含 C 的 SiO_2 膜制备方法类似于埋入 SiO_2 中 Ge 微晶的制备方法^[5], 即采用直径为

* 本工作得到国家和甘肃省自然科学基金资助

王印月 女, 1939 年出生, 教授, 目前从事功能薄膜材料物理方面的研究

薛 华 男, 1956 年出生, 博士, 讲师, 从事薄膜材料物理的研究

郭永平 男, 1956 年出生, 博士, 副教授, 从事薄膜材料物理方面的研究, 本文执笔人和指定联系人

1997-07-08 收到, 1997-10-14 定稿

100mm，厚度 5mm，纯度为 99.999% 的石墨靶，在上面放置纯度为 99.99% 的小石英片，通过改变石英片的数量来改变石英靶与 C 靶的有效相对面积而控制 C 在 SiO₂ 中的含量。在实验中选用的有效相对面积比(SiO₂/C)为 3 : 1。共溅射时 Ar 气压为 3Pa，射频功率为 300W。用单晶 Si 片作衬底，衬底温度分别选用 50、100 和 130℃，沉积膜厚约为 500nm 和 1000nm 两种。退火时将样品分割为若干小片，在 N₂ 气氛中，分别在 500~ 800℃ 间的不同温度下恒温 30 分钟，然后自然降温至室温。

3 实验结果和讨论

3.1 室温光致发光谱和喇曼散射谱

本文中的室温喇曼散射谱(Raman)和光致发光谱(PL)，测量仪器为 SPEX-1403 激光喇曼分光光度计，激发光源为 Ar 离子激光器(波长为 514.5nm)。

3.1.1 衬底温度 T_s 对 PL 谱的影响

样品的衬底温度分别为 50、100 和 130℃，分别标称为 1-X、2-X 和 3-X 系列。根据有关资料对退火温度的报道^[4]，我们首先选用退火温度 T_a = 730℃。图 1 为 T_a = 730℃ 时不同衬底温度样品的 PL 谱，从图中可以明显看出 2-X 系列样品的 PL

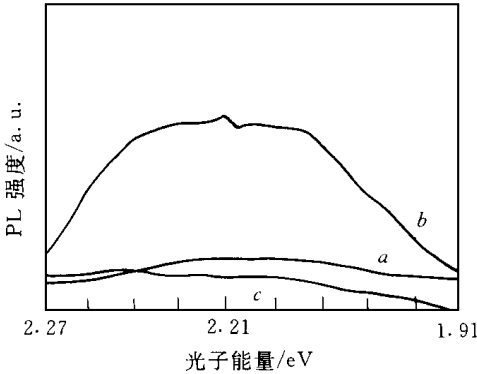


图 1 T_a = 730℃ 时，不同衬底温度样品的 PL 谱

a: T_s = 50 ; b: T_s = 100 ; c: T_s = 130

特性较好，以后的实验均以 2-X 系列作为研究对象

3.1.2 退火温度 T_a 对 PL 谱的影响

图 2 是 2-X 系列样品在不同退火温度下的室温光致发光谱。2-1、2-2、2-3、2-4 和 2-5 分别为原沉积样品、500、650、730 和 800℃ 退火样品。从图中看出原沉积样品和 800℃ 退火样品 PL 信号很弱，500~ 730℃ 的样品 PL 信号明显，其中 650℃

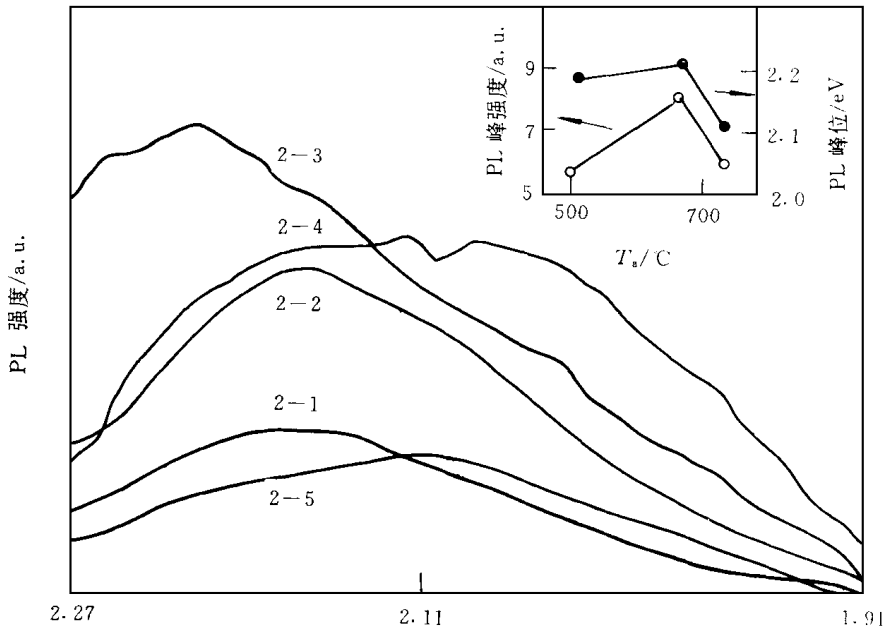


图 2 2-X 系列样品不同温度退火后的 PL 谱

2-1: 原沉积样品; 2-2: 500 ; 2-3: 650 ; 2-4: 730 ; 2-5: 800

退火样品 PL 峰比较强, 峰位在 2.22eV 处 图 2 插图示出了 2-X 系列样品的 PL 特性与退火温度的关系, 更清楚地说明了在 500~ 750 °C 之间退火 PL 峰值对应的为可见光范围, 650 °C 退火样品的 PL 特性最好

3.1.3 薄膜厚度对 Raman 谱和 PL 谱的影响

图 3 示出了不同厚度的两个 650 °C 退火样品的 Raman 谱和 PL 谱, 2-X 是膜厚为 500nm 的样品, 2-Y 是膜厚为 1000nm 的样品, 测量时 2-3 样品扫描五遍, 2-X 样品扫描了三遍 从图中可以看出两个样品谱图的共同特点是: 在 840cm⁻¹和 950cm⁻¹附近均显示出明显的 Raman 散射峰, 根据我们对 SiO₂ 薄膜中埋入 Ge₃Si₃C 的多次实验, 发现它们是含有 C、Si₃O 物质的 Raman 散射峰, 说明这两种复合膜组分(C、Si₃O)相同 在 1600cm⁻¹处有石墨的一级 Raman 散射^[6], 从 2-3 样品谱图的小峰可以判断出有石墨微晶体存在, 2-3 样品的石墨一级 Raman 散射与 PL 谱混在一起形成一个宽的 PL 峰, 不同之处是 2-3 样品 2915cm⁻¹处的宽峰主要是 PL 谱的贡献 虽然石墨的二级喇曼散射峰也在 2900cm⁻¹附近, 但强度很大的 2915cm⁻¹ 宽峰绝对不会是由二级散射决定的 另外, 比较两个样品 PL 强度, 2-Y 的强度远大于 2-X 样品的强度, 两个样品最大 PL 强度的峰位也由 2-X 的喇曼位移 1580cm⁻¹ (相应于 2.22eV) 处移向 2-Y 的 2915cm⁻¹ 处 (相应于 2.08eV).

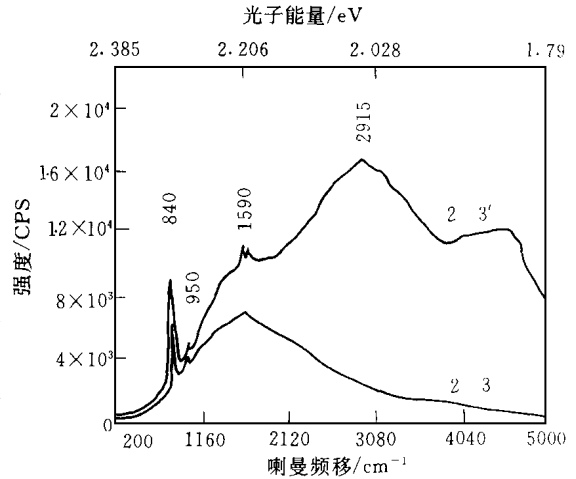


图 3 $T_a = 650$ °C, 不同厚度样品的喇曼谱
2-X: $d_T = 500\text{nm}$; 2-Y: $d_T = 1000\text{nm}$.

以上两个样品的制备条件相同, 仅是膜厚不同 由于膜厚的增加, 使得起发光作用的碳团数量也增多, 碳团的尺寸有一分布, 因此显出多个 PL 宽峰, 其最强的 PL 峰位在 Raman 位移 2915cm⁻¹ 处 (相应于 2.08eV 的光子能量).

3.1.4 PL 谱与薄膜厚度和退火温度的关系

图 4 是 2-X 样品在不同温度下退火后的 PL 谱 从图中清楚地看出, 对于 2-X 系列样品 650 °C 并不是最合适的退火温度, 700 °C 退火后 PL 强度不仅增强, 而且峰位有所蓝移 (光子能量为 2.08eV), 退火温度大于或小于 700 °C 时的 PL 谱都较弱

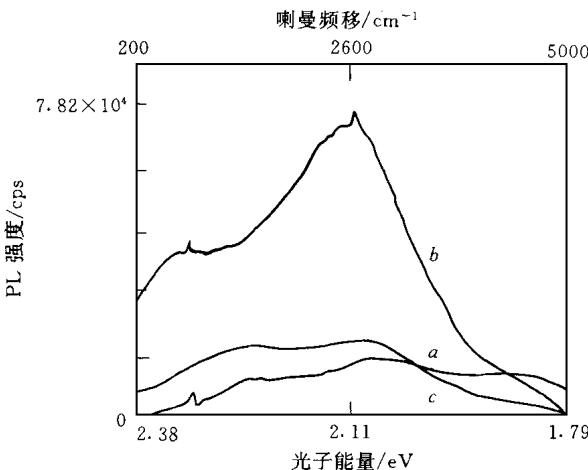


图 4 $d_T = 1000\text{nm}$, 不同温度退火后的 PL 谱
a: $T_a = 650$ °C; b: $T_a = 700$ °C; c: $T_a = 750$ °C.

将图 4 的 2-X 样品与图 2 的 2-X 系列样品相比较, 它们之间有三点差别:

(1) 发光最强时对应的退火温度不同, 2-X 样品为 650 , 2-X 样品为 700 ; (2) 发光强度差异较大, 2-X 样品的最大 PL 强度约为 2-X 样品的 20 倍左右; (3) 发光峰位不同, 2-X 的 PL 峰位于 2.22eV 处, 2-X 的 PL 峰位于 2.08eV 处, 且峰形更明显

由此看出退火温度并非是一个固定值, 应视具体情况而定 它不仅与制备条件(如衬底温度、RF 功率、溅射气压、复合靶的有效面积等)有关, 而且与样品厚度也有关 厚膜样品中含 C 量较多, 在较高温度退火后, 由于 C 的扩散聚集, 形成较多起发光中心作用的 C 团簇, 使得 PL 峰更强, 而石墨的散射峰则变得不明显

3.2 红外吸收谱和 X 射线衍射谱

红外 (IR) 谱的测量采用 N IC-5DX 型双光束傅里叶变换红外光谱仪, 测量范围为 $333 \sim 2000\text{cm}^{-1}$

图 5 是 2-X 和 2-X 系列 650 退火样品的 IR 谱 由图可见, 谱中包含位于 1080cm^{-1} 和

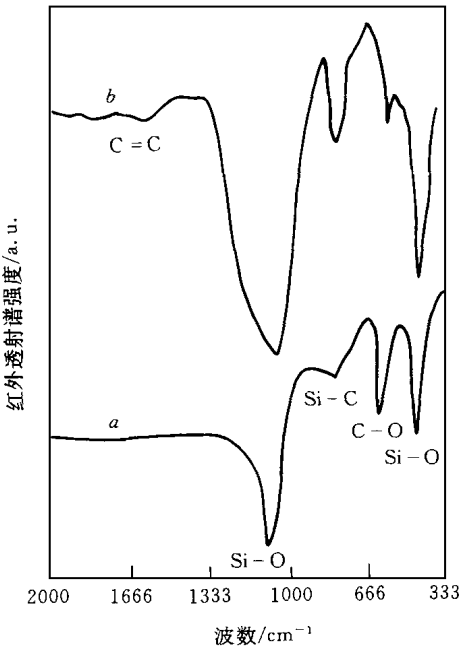


图 5 $T_a = 650$, 样品的 IR 透射谱
a: 2-3, b: 2-3.

450cm^{-1} 左右的 Si-O 吸收峰, 610cm^{-1} 左右的 C-O 吸收峰和 815cm^{-1} 左右的 Si-C 吸收峰, 也说明这两种复合膜的内部组分和结构大体相似 2-3 样品中在 1620cm^{-1} 附近处还出现一个 C=C 弱吸收峰 一般来说, C=C 键的 IR 吸收峰不易观察到, 在此处观察到 C=C 弱吸收峰, 结合图 2、图 3 的结果, 均表明复合膜中有 C 团簇存在

我们对 2-X 和 2-X 样品进行了 XRD 测量, 没有发现明显的衍射峰, 只是在 $20 \sim 30$ 之间有一个类似于非晶碳的弥散包, 这可能是粒度很小的 C 团贡献的结果

关于 SiO_2 膜中 C、Si、Ge 团簇的存在, Fujii 等人进行了多年的研究 他们用高分辨率透射电镜 (HREM), 证实了这种复合膜是弥散在 SiO_2 材料中的小于 2nm 的 Ge 团系统^[7] 我们也曾用透射电镜 (TEM) 直接观察到大小不等的 Ge 团暗斑点, 最大者约 10nm^[5] 由于 SiO_2 材料的背景图象的影响, 用 HREM 直接观察 C、Si 团, 目前国际上还没有获得成功 不过, 我们通过 Raman 谱(包括 PL 谱)及

可能的分析测试手段(如 IR、XRD、电导-温度), 可以判断出 C- SiO_2 复合膜中含有对发可见光有作用的 C 团簇存在

由实验结果看出, 随着膜中 C 量的减少峰位发生了蓝移, 并且发光强度随 C 量的增多而增强 由此我们认为, C- SiO_2 复合膜的室温可见光致发光可能源于 C 团的存在, 即 C- SiO_2 复合膜的室温可见光致发光可能与埋入 SiO_2 薄膜中的尺寸很小的 C 团簇有关 C 团簇的数量、尺寸以及尺寸分布决定了 PL 谱的谱形、峰位和强度 有关 C- SiO_2 发光机理, 目前尚有异议 根据量子限制效应理论, 假设 C- SiO_2 复合膜的发光是由小 C 团簇引起的, 这将与文献[4]的结果相一致 但是, 因测试得到的 Raman 峰包罗在 PL 谱中, 无法按文献进行尺寸计算, 使得发光机理的确定较为困难 另外, 也不排除 Si-C 键和 C 团簇的界面缺陷对发光

的贡献 关于其发光机理我们正在进行进一步的研究

4 结论

用 RF 共溅射技术和后退火工艺成功地制备出了 C- SiO_2 复合膜, 并测量了它们的光致发光 我们认为 C 在 SiO_2 介质膜中扩散聚集, 形成了 C 团, 这些小的 C 团起着发光中心作用 C 团簇的数量、尺寸以及尺寸分布决定了 PL 谱的谱形、峰位和强度

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl Phys Lett , 1990, **57**: 1046
- [2] Y. Maeda, Phys Rev. B, 1995, **51**(3): 1658
- [3] Qi Zhang, S. C. Bayliss and D. A. Hutt, Appl Phys Lett , 1995, **65**(15): 1977.
- [4] S. Hayashi, M. Kataoka and K. Yamamoto, Jpn J. Appl Phys , 1993, **32**: 1274
- [5] 王印月, 杨映虎, 郭永平, 等, 物理学报, 1997, **46**(1): 203
- [6] R. J. Nemanich and S. A. Solin, Phys Rev. B, 1979, **20**: 392
- [7] M. Fujii, Y. Inoue, S. Hayashi and K. Yamamoto, Appl Phys Lett , 1996, **68**(26): 3749

Room-Temperature Visible Photoluminescence of C-Doped SiO_2 Films

Wang Yinyue, Xue Hua, Guo Yongping, Gan Runjin¹, Sun Yanjie,
Zhang Yafei, Yang Yinghu, Chen Guanghua

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(1 Department of Basic Science Courses, Beijing Institute of Machinery, Beijing 100085)

Received 8 July 1997, revised manuscript received 14 October 1997

Abstract The composite films of C and SiO_2 were fabricated by RF co-sputtering technique and post-annealing treatment. Photoluminescence (PL) measurements show that strong PL spectra with a peak located at about 2.22eV are obtained at room temperature, which strongly depend on substrate temperature, annealing temperature, and sample thickness. By using Raman scattering, IR transmission and XRD measurements, the structure of the composite films is investigated.

PACC: 7856, 7830, 8140