

# $\alpha$ 膜) $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ 纳米微粒) $\alpha$ 膜)

## 热处理的形态及结构分析\*

邱晓燕\*\*, 李建, 赵保刚, 刘存业, 王跃, 刘晓东, 林跃强  
(西南师范大学物理系, 重庆 400715)

**摘要:** 用直流辉光溅射+真空镀膜法制备了一种新型结构的硅基纳米发光材料— $\alpha$ 膜) $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ 纳米微粒) $\alpha$ 膜)夹层膜, 并对其进行了退火处理。用 TEM、SEM、XRD 和 XPS 对其进行了形态结构分析。TEM 观察表明: $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ 纳米微粒基本呈球形, 粒径在 30 nm 左右。SEM 观察表明:夹层膜样品总厚度约为 50  $\mu\text{m}$ , 膜表面比较平整、致密。400 $^\circ\text{C}$ 退火后, 样品表面变得凹凸不平, 出现孔状结构; 650 $^\circ\text{C}$ 退火后, 样品表面最平整、致密且颗粒均匀。XRD 分析表明:制备出的夹层膜主要由  $\text{SiO}_2$  和 Si 组成, 在 C 原子的还原作用和氧气的氧化作用的共同作用下,  $\text{SiO}_2$  和 Si 的含量随加热温度的升高而呈现交替变化: 400 $^\circ\text{C}$ 时, C 的还原作用占主导地位,  $\text{SiO}_2$  几乎全部被还原成了 Si, 此时 Si 含量最高; 400-650 $^\circ\text{C}$ 时, 氧化作用占主导地位, Si 又被氧化成  $\text{SiO}_2$ , Si 含量降低,  $\text{SiO}_2$  含量逐渐上升, 在 650 $^\circ\text{C}$ 达到最高。XPS 分析表明:在加热过程中, C 原子逐渐扩散进入  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ 微粒层, 在 650 $^\circ\text{C}$ 与 Si 反应生成了新的  $\text{SiC}$ 。

**关键词:** 碳膜;  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ 纳米微粒; 夹层膜

中图分类号: TB323 文献标识码: A

## 1 引言

面对社会高度信息化的需求, 制备以硅为基础的硅基发光材料, 已成为近 20 年来的一个研究热点。自从 1990 年 Canham 报道用电化学制备多孔硅在室温下获得强的红光发射<sup>[1]</sup>以来, 研究者们现已开发研究出各种硅基发光材料, 如: 纳米  $\text{Si}^{\text{[2]}}$ , 各种  $\text{SiO}_2$  及掺杂  $\text{SiO}_2$  薄膜<sup>[3-4]</sup>、 $\text{SiO}$  薄膜<sup>[5]</sup>、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜<sup>[6]</sup>以及各种  $\text{SiC}^{\text{[7-10]}}$  (SiC 纳米粉, 多孔 SiC, SiC 薄膜、埋层等)。根据有关颗粒膜和掺碳  $\text{SiO}_2$  薄膜的报道, 我们综合颗粒膜和多层膜的概念, 并考虑到纳米微粒表面活性大, 易反应的特性以及 C 膜作为纳米微粒的支持载体有其独特的性质<sup>[11]</sup>等因素, 采用了直流辉光溅射+真空镀膜的制备方法, 在硅基发光材料颗粒膜或多层膜的结构基础上, 设计并制备了“多层三明治结构”—— $\alpha$ 膜) $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ 纳米微粒) $\alpha$ 膜)夹层膜, 简称为 C(F) $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ N) $\alpha$ F)。实验证明, 这种形似量子阱的结构具有独特的发光性质, 并且其发光性质与样品的退火温度密切相关。本文为  $\alpha$ F) $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ N) $\alpha$ F)形态结构研究。

## 2 实验

### 2.1 样品的制备

\* 国家教育部高校骨干教师资助项目、重庆市科委基金项目。

\*\* 通讯联系人, Email: qiuxiaoyan2001@sina.com

收稿日期: 2001-01-04; 修回日期: 2001-06-16。

采用的制备流程为:镀 C 膜→溅射  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$  微粒层→镀 C 膜,所研究的样品为 6 层 C 膜夹 5 层  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$  微粒。

2.1.1 镀 C 膜 用真空镀膜机(真空度在  $1 \times 10^{-5}$  Pa 以上)在仔细清洗后的石英玻璃衬底上镀一层厚约 10 nm 的非晶 C 膜。每溅射一层  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$  微粒后,再镀上相同厚度的 C 膜。

2.1.2 溅射  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$  微粒 采用自行改制的溅射仪在镀好的 C 膜上溅射  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$  微粒。抽真空后,充入适量氩气,再抽真空,反复多次,使气压保持恒定。溅射制备样品时充入氩气至 6 kPa 左右,然后在两极间加上约 1 kV 的高压使氩气电离。氩离子在电场加速作用下轰击阴极硅靶,使硅靶表面上的物质以中性原子、分子或离子等粒子形式被打出,形成溅射,最终在衬底上形成一定大小的微粒。

## 2.2 退火处理

制备好的夹层膜样品在大气状态下进行加热退火处理。在加热炉中分别把样品加热到 100、400、650 和 750℃,保温 1 h 后,再自然冷却至室温。

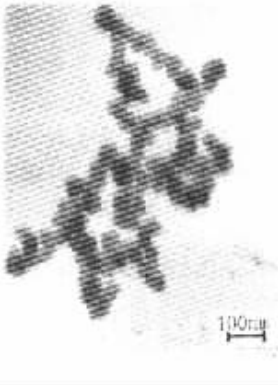


图 1  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$  微粒的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$  particles

## 3 形态结构的观察和分析

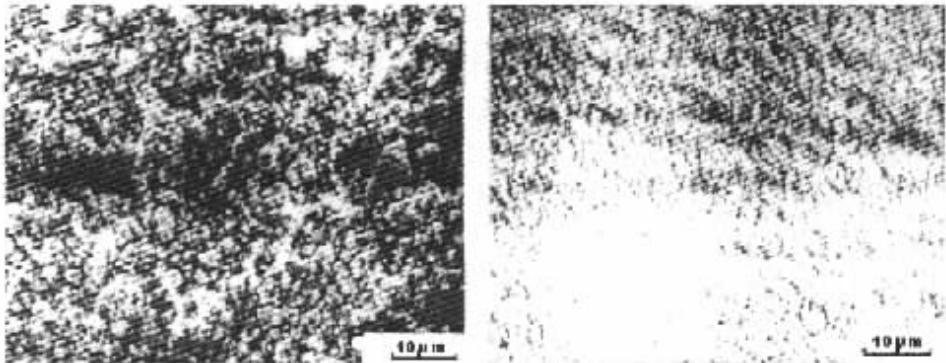
用透射电子显微镜(TEM)观察溅射获得的  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$  微粒的形态。用扫描电子显微镜(SEM)观察在不同温度退火后样品的表面形貌变化。利用 X 射线衍射(XRD)和光电子能谱(XPS)进行物相结构分析。

### 3.1 $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ 微粒的 TEM 观察

用 H-600-1 型 TEM(加速电压 75 kV)观察  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$  微粒,其典型的 TEM 照片如图 1 所示。从图中可以看出,微粒基本呈球状,大小约为 30 nm,由于微粒粒径小,表面活性大,所以存在一定程度的团聚现象。

### 3.2 夹层膜样品的 SEM 观察

用 KYKY-1000B 型 SEM(加速电压为 15 kV)观察样品剖面图可知,样品总厚度约  $50 \mu\text{m}$ 。观察夹层膜的表面形态发现,最初膜表面比较平整、致密,由小微粒构成团聚状大微粒。400℃



(a)

(b)

图 2 夹层膜在 (a) 400℃ 和 (b) 650℃ 退火后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of  $\alpha(\text{F})/\text{Si}(\text{SiO}_2)/\text{N}(\alpha(\text{F}))$  annealed at (a) 400℃ and (b) 650℃

退火 1 h 后,膜表面出现凹凸不平的现象,并伴有孔状结构出现(见图 2a);650℃退火 1 h 后,膜

表面重新变得平整、致密,且颗粒大小比较均匀(见图2b)。在750℃退火1h后,膜表面微粒聚团长大。

### 3.3 X射线衍射分析

利用 Dmax-1200 型 X 射线衍射仪(铜靶)对退火后的样品进行物相分析。图3是样品退火后的衍射谱。未退火样品的衍射谱图见图3a,图中除有 Si 的(111)、(220)、(311)晶面的衍射3个强峰外,还另有不属于 Si 的3个极强的衍射峰,查 ASTM 卡得知它们分别对应  $\text{SiO}_2$  的(100)、(200)、(300)晶面的衍射,但该谱图中并没有出现该种  $\text{SiO}_2$  由(101)和(110)晶面产生

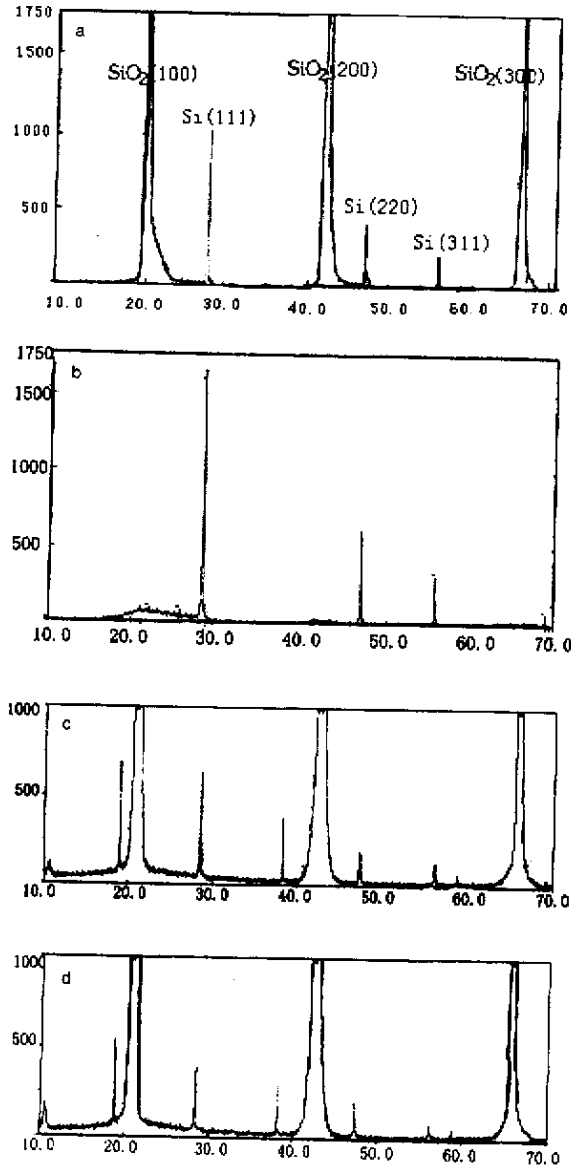


图3 夹层膜在(a)室温;(b)400℃、(c)650℃、(d)750℃退火后的X衍射谱

Fig.3 XRD Spectra of  $\alpha$ (F)/ $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ / $\alpha$ (F) annealed at

(a) room temperature, (b) 400℃, (c) 650℃, (d) 750℃

的第一和第三强衍射峰,这表明氧化硅的形成过程在 [100] 晶向出现了“择优取向”,所以同一晶向上的晶面簇的三个衍射峰的强度非常强。当样品在 400℃ 退火 1 h 后, X 衍射分析表明样品中  $\text{SiO}_2$  的衍射强度急剧下降达到最低,且衍射峰出现宽化现象,而 Si 的衍射强度却急剧增加达到最强(见图 3b),这说明样品中大部分的  $\text{SiO}_2$  被还原成了 Si。当样品在 650℃ 退火 1 h 后,  $\text{SiO}_2$  衍射峰强度剧增达到最强,同时 Si 的衍射峰强度骤减,并且衍射谱中出现了一组新的衍射峰(见图 3c),  $d$  值为: 8.31、4.70、2.35、1.57 Å。经分析可排除是石墨碳, Si 或  $\text{SiO}_2$ , 但与 ASTM 卡上已知 SiC 晶体的  $d$  值也不同,估计是一种新的 SiC 物质。在 750℃ 退火 1 h 后,其衍射谱与 650℃ 样品基本一致(见图 3d)。

### 3.4 XPS 测试与分析

用 NP2 型光电子能谱仪(真空度大于  $10^{-6}$  Pa)并辅以氦离子刻蚀工艺(刻蚀电压 40 kV,真空度 0.1 Pa)对 650℃ 退火处理的样品表面层(未刻蚀)和微粒层(刻蚀深度 30 nm)中的 C、Si、O 元素进行了 XPS 分析。实验所得的 XPS 谱图如图 4 所示。

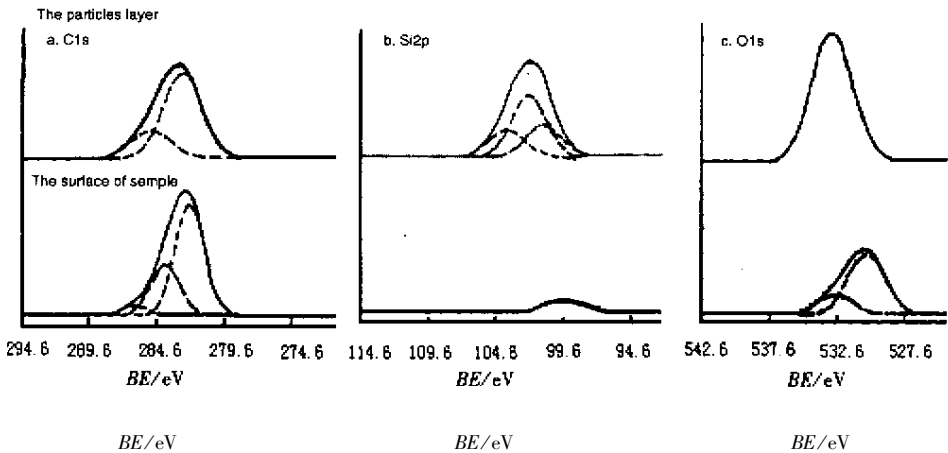


图 4 夹层膜中 C、Si、O 元素的 XPS 谱

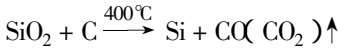
Fig. 4 XPS spectra of (C)/Si(SiO<sub>2</sub>)/N/(C/F)

表面层中  $\text{C}_{1s}$  有 3 个峰,位于 282、284 和 286 eV 附近,分别对应 C-C 键、C-Si 键和 C-O 键,而微粒层只有 C-C 键和 C-Si 键。这表明在样品表面 C 原子与吸附氧形成了 C-O 键结合,而且在加热过程中, C 原子与 Si 纳米微粒反应形成了 C-Si 键结合。对于  $\text{Si}_{2p}$  的 XPS 能谱,表面层只探测到较弱的 Si-Si 键的 XPS 峰,而微粒层却有 3 个峰,位于 100、101 和 103 eV 附近,分别对应 Si-Si 键、Si-C 键和 Si-O 键。结合 C、Si 元素的分析可确定 650℃ 时在微粒层生成了新的 SiC 物质,这与 XRD 的分析结果相一致。对于 O 元素,表面层存在吸附氧(530.55 eV)和 O-Si 键(533.06 eV),而膜内层却只有 O-Si 键一种化合态。结合 O、Si 元素分析可知,650℃ 退火后,一部分 Si 又遭到了氧化。以上分析表明,在 650℃ 加热条件下,一部分 Si 被氧化成  $\text{SiO}_2$  的同时,另一部分 Si 与 C 原子反应生成了 SiC。

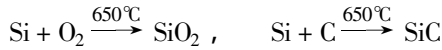
## 4 讨论

结合 TEM、SEM 的观察以及 XRD 和 XPS 分析的结果,我们可以用图 5 来描述夹层膜的形态结构。图中的白色核心部分代表 Si,黑色大圆圈代表  $\text{SiO}_2$ 。由于制备样品时采用粗真空条件,再加上纳米微粒极易氧化,所以溅射形成的 Si 纳米微粒很容易被氧化形成  $\text{SiO}_2$  包裹 Si 的

两相结构。在 400℃ 加热退火处理时,碳膜中的碳原子逐渐扩散进入 Si(SiO<sub>2</sub>) 微粒层,将微粒层中几乎全部 SiO<sub>2</sub> 还原成 Si(这一点可以由 400℃ 时 XRD 衍射结果得到证实),即发生了如下化学反应:



生成的 CO 或 CO<sub>2</sub> 从膜中逸出,使得样品表面变得凹凸不平,并出现孔状结构(如图 3a 所示)。650℃ 加热时,表面吸附氧沿着 400℃ 生成的 CO 或 CO<sub>2</sub> 逸出时留下的孔状结构进一步掺入到微粒层,并与 Si 反应生成 SiO<sub>2</sub>。同时 C 膜中的 C 与一部分 Si 纳米微粒反应生成了 SiC。



750℃ 退火后,物相呈稳定状态,微粒团聚长大。光致发光光谱测量表明,此种夹层膜结构样品的发光特性与样品加热处理后的物相变化密切相关,我们将另文详细讨论。

## 5 结 论

本文用直流辉光溅射法 + 真空镀膜法制备出一种新型结构的硅基发光材料—— $\alpha$ 膜/Si(SiO<sub>2</sub>)纳米微粒/ $\alpha$ 膜夹层膜,并对其进行了退火处理。用 TEM、SEM、XRD 和 XPS 对其进行了形态结构分析,可得出结论:(1) 由镀膜—溅射方法制备出的  $\alpha$ (F)/Si(SiO<sub>2</sub>)N/ $\alpha$ (F) 多层夹层膜,除非晶碳膜外,主要由 Si 与 SiO<sub>2</sub> 组成,且 SiO<sub>2</sub> 在 [100] 晶向上呈择优取向。(2) 400℃ 加热退火后,碳起还原作用,将几乎全部 SiO<sub>2</sub> 还原为 Si。(3) 650℃ 加热退火后,一部分 Si 遭到氧化的同时,另一部分碳与硅反应生成了 SiC 物质。

## 参 考 文 献

- [1] Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1046
- [2] Pivac B, Furic K, Desnica D. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**: 4383
- [3] Min K S, Shcheglov K V, Yang C M. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 2033
- [4] Tsutomu Shimizu - Iwsayama, Katsunori Fujita, et al. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**: 7779
- [5] Ling Feng(林峰), Yuan Shuai(袁帅), Liu Xiaohan(刘晓晗), et al. *Progress in Natural Science(自然科学进展)*, 1999, **91193**
- [6] Chen Junfang(陈俊芳), Wang Weixiang(王卫乡), Liu Shonghao(刘颂豪), et al. *Acta Physics Sinica(物理学报)*, 1998, **47**: 1529
- [7] Li J P, Steckl A J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 3135
- [8] Liang - Sheng Liao, Xi - Mao Bao, Zhi - Feng Yang, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 2382
- [9] Konstantionor A O, Henry A, Harries C I, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995 **66**: 2250
- [10] Chen Youcun(陈友存), Wang Qiba(王启宝). *Chin. J. Chem. Phys.(化学物理学报)*, 1998, **11**: 256
- [11] Li Jian(李建), Liang Yiping(梁一平), Ren Hongxiang(任洪湘), et al. *Journal of Southwest China Normal University(Natural Science)(西南师范大学学报(自然科学版))*, 1994, **19**: 256

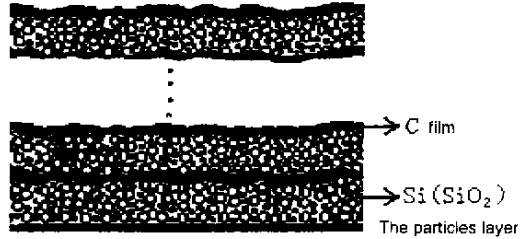


图 5 夹层膜结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of  $\alpha$ (F)/Si(SiO<sub>2</sub>)N/ $\alpha$ (F)

## The Configuration of Annealed C Film /Si ( SiO<sub>2</sub> ) Nanometer Particles /C Film )\*

Qiu Xiaoyan\*\* , Li Jian , Zhao Baogang , Liu Cunye ,

Wang Yao , Liu Xiaodong , Lin Yaoqiang

( Department of Physics , Southwest China Normal University , Chongqing 400715 )

**Abstract** A new silicon-based luminescence material— C film /Si( SiO<sub>2</sub> ) nanometer particles )/C ( film ) has been prepared by sputtering S( SiO<sub>2</sub> ) nano-particles on amorphous carbon film in Ar gas , then depositing amorphous carbon film on S( SiO<sub>2</sub> ) nano-particles in vacuum . The sample consists of 6 layers of carbon films and 5 layers of S( SiO<sub>2</sub> ) nano-particles . Finally , the sample is annealed at different temperatures ( RT - 750°C ). Its configuration has been studied by means of TEM , SEM , XRD and XPS . TEM image shows that S( SiO<sub>2</sub> ) nano-particles almost be spherical , whose diameter is about 30nm . SEM images show that the thickness of the sample is about 50μm and the surface of the sample is relatively flat and compact . Hole structure is found on the surface of sample annealed at 400°C , the particles on the surface are well-distributed and compacted after annealed at 650°C , particle aggregations grow after annealed 750°C . XRD spectra shows that the sample is almost composed by SiO<sub>2</sub> and Si , and the ratio of SiO<sub>2</sub>/Si alternately changes with the increase of annealing temperature : SiO<sub>2</sub> are reduced to Si by C atoms at 400°C , so the content of Si is highest , on the contrary , the content of SiO<sub>2</sub> is lowest . Si nanometer particles are oxidized superiorly beyond 400°C , so the content of Si gradually decreases , the content of SiO<sub>2</sub> gradually increases and becomes to highest at 650°C . XPS spectra shows that C atoms diffuse into Si ( SiO<sub>2</sub> ) nano-particles layer during annealing , and produce SiC by reacting with Si at 650°C .

**Key words** Carbon film , S( SiO<sub>2</sub> ) particle , C F )/Si ( SiO<sub>2</sub> ) N )/C F )

\* Research Program Supported by the Ministry of Education for Core Teachers in University and Foundation of Chongqing Science Committee.

\*\* To whom correspondence should be addressed , Email : qiuxiaoyan2001@sina.com