

1003-7713/2002/04-317-4

C(膜)/Si(SiO₂)(纳米微粒)/C(膜) 的光致发光性质研究*

邱晓燕**, 李 建

(西南师范大学物理系, 重庆 400715)

摘要: 用直流辉光溅射法结合真空镀膜法制备出了一种“多层三明治结构”的光致发光材料—C(膜)/Si(SiO₂)(纳米微粒)/C(膜)夹层膜,然后分别在400、650和750℃退火1 h.在波长为250 nm的紫外光激发下,刚制备出来未经退火处理的样品具有一个在398 nm(3.12 eV)处的紫光宽带PL₁峰.在650℃退火后,又出现了一个在360 nm(3.44 eV)附近的PL₂峰.PL₁和PL₂峰形状和峰位与退火温度和激发波长无关,但强度却与退火温度和激发波长密切相关.结合形态结构分析可知,紫光PL₁峰可用量子限制-发光中心(QC-LCs)模型进行解释:即光激发发生在SiO₂微粒内部,而光发射源于SiO₂与Si界面上的缺陷中心.紫外荧光PL₂峰则源自SiC内部的电子-空穴复合发光.

关键词: 光致发光; Si(SiO₂)纳米微粒; C膜

中图分类号: TB323 **文献标识码:** A

1 前言

为克服硅在光电集成技术中遇到的困难,制备以硅为基础的硅基发光材料,已成为近20年来中的一个研究热点.自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^[1]以来,其它硅基发光材料^[2-9]的开发研究也取得了很大进展.根据有关颗粒膜和掺碳SiO₂膜的报道,我们结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,采用直流辉光溅射+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”—C(膜)/Si(SiO₂)(纳米微粒)/C(膜)夹层膜,简称为C(F)/Si(SiO₂)(N)/C(F).实验证明,此种结构的夹层膜具有波长低于400 nm的紫光和紫外光致发光性质.已详细研究了夹层膜的制备及其形态结构^[10],本工作着重研究不同温度退火后夹层膜的光致发光特性.

2 实验

2.1 样品的制备及退火处理

样品制备如文献^[10]所述,样品为6层C膜夹5层Si(SiO₂)微粒层,如图1所示,图中微粒的白色核心部分代表Si,黑色外壳代表SiO₂.这是由于制备时采用粗真空,再加上纳米微粒极易被氧化,所以Si微粒部分被氧化成SiO₂.样品制备好后放入加热炉中,在大气状态下分别加热到400、650和750℃,恒温1 h后,再自然冷却至室温.

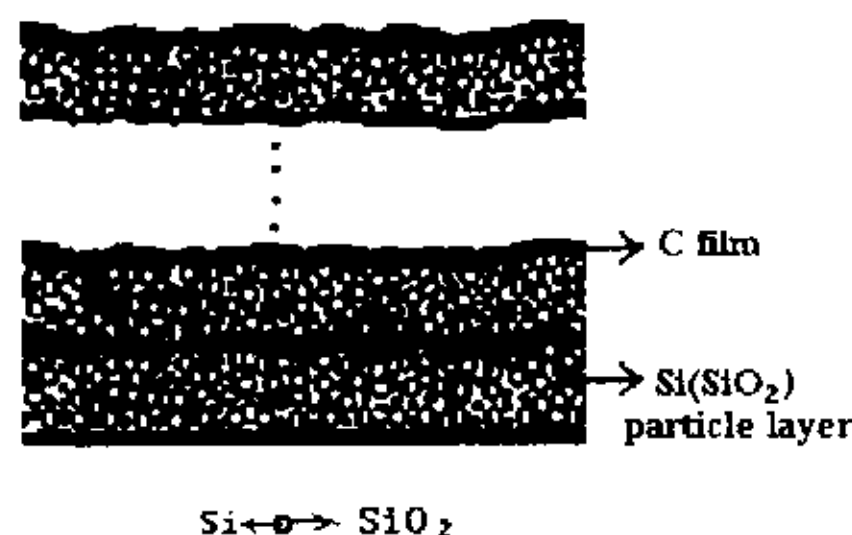


图1 夹层膜的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of C(F)/Si(SiO₂)(N)/C(F)

2.2 光致发光测试与研究

用日立F-4500型荧光分光光度计对样品进行PL谱测试.光度计采用氙灯作为激发光源,激发波

* 国家教育部骨干教师资助项目. ** 通讯联系人, Email: qjuxiaoyan2001@163.net

收稿日期: 2001-09-04; 修回日期: 2002-01-09.

长为 250 nm.

2.2.1 PL 谱强度随退火温度的变化 样品在室温及 400、650、750℃退火 1 h 后的 PL 谱如图 2 所示. 从图中可以看出, 室温下, 样品只有一个宽带发光峰 PL_1 (375 ~ 425 nm), 峰位随着退火温度的变化保持在 398 nm 左右没有移动, 但其强度却与退火温度密切相关: 400℃退火后, PL_1 峰强度降到最低. 650℃退火后, PL_1 峰强度剧增, 同时在更低的 360 nm 左右出现了新的 PL_2 峰. 750℃退火后, PL_1 和 PL_2 峰强度都剧降至 650℃退火后的 1/4 左右. 在整个加热、退火过程中, PL_1 的峰位始终没有移动, 这表明是同一种物质发光. 对于 650℃退火后才明显出现的位于 360 nm 左右的 PL_2 峰, 结合 XRD 和 XPS 分析的结果^[10], 推断这可能是样品在 650℃加热条件下生成的 SiC 新物质发光所产生的.

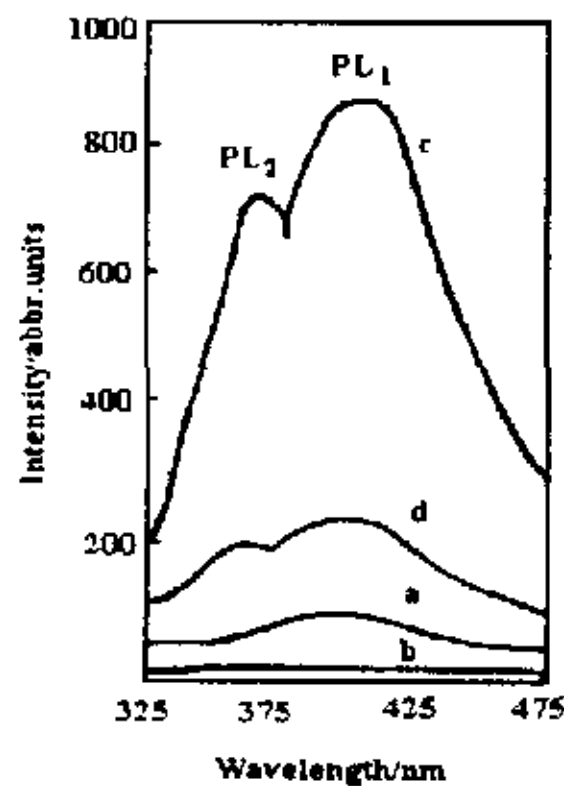


图2 样品在不同温度退火后的 PL 谱
a. 室温, b. 400℃, c. 650℃, d. 750℃

Fig. 2 Photoluminescence spectra of the sample annealed at (a) RT, (b) 400℃, (c) 650℃, (d) 750℃

2.2.2 PL 谱强度随激发波长的变化 图 3 是 650℃退火后的样品在不同激发波长下的 PL 谱. 如图所示, 随着激发波长的减小, 虽然 PL_1 和 PL_2 峰位都没有移动, 但强度都逐渐增强, 且激发波长越短, PL_2 峰强度增加得越快, 并逐渐大于 PL_1 峰增加的速率. 这是因为激发波长越短, 激发光子的能量越大, 则受激发的电子越多, 所以 PL 谱强度越强. 随着激发波长的减小, PL_1 和 PL_2 峰增加速率的不同表明, PL_1 和 PL_2 峰是由两种不同的物质发光产生的.

3 讨论

由 XRD 和 XPS 分析^[10] 可知, 样品在低于 650℃退火时, 只由非晶碳膜、晶体 Si 和 SiO_2 组成,

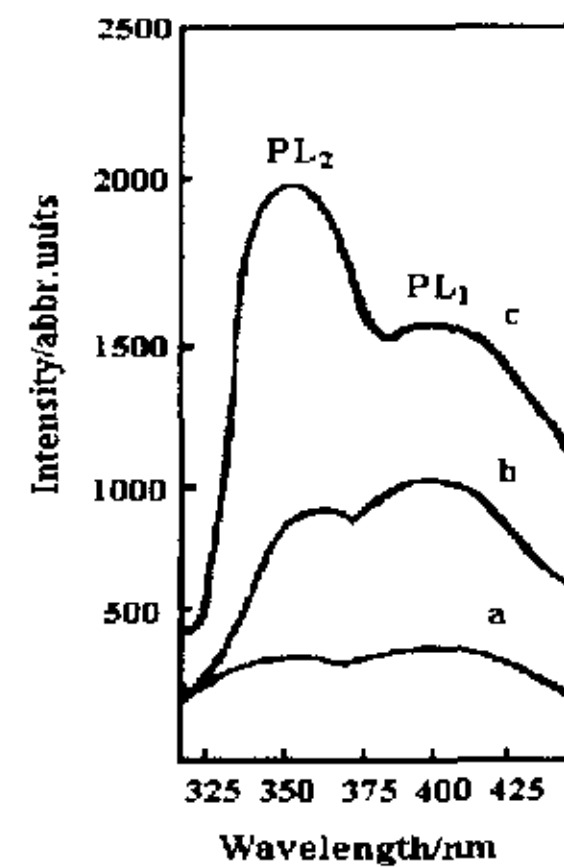


图3 650℃退火后的样品在不同波长激发下的 PL 谱
a. 300 nm, b. 250 nm, c. 230 nm

Fig. 3 Excited by (a) 300 nm, (b) 250 nm, (c) 230 nm, photoluminescence spectra of the sample annealed at 650℃

加热到 650℃后才出现了 SiC 新物质. 由 TEM 观察可知, $Si(SiO_2)$ 纳米微粒粒径约为 30 nm, 已远远超过了硅纳米微粒量子限制效应发光的尺寸要求 (≤ 5 nm)^[11], 所以, 可以确定, 刚制备出来的样品产生的位于 398 nm (3.12 eV) 附近的紫光宽带 PL_1 峰不是由硅纳米微粒产生的. 又由于非晶碳膜无发光特性, 所以, PL_1 峰 (3.12 eV) 也不是由 C 膜产生的. 由于 SiO_2 的能带间隙很大, 约为 8 eV, 而激发光子能量约为 5 eV (250 nm), 远小于 SiO_2 的能带间隙, 同时又由于 3.12 eV 远大于 SiO_2 带间振、转动能级间的能量之差, 所以 PL_1 峰也不可能是由 SiO_2 的带间或带内跃迁产生的. 综上分析可知, 紫光宽带 PL_1 峰可能与缺陷中心发光有关.

图 4 是样品中 SiO_2/Si 、 SiC/Si 衍射强度之比及 PL_1 和 PL_2 峰强度随退火温度的变化曲线图. 从图 4 中可以看出, PL_1 峰强度随退火温度的变化曲线与 SiO_2/Si 变化曲线的变化趋势一致, 这可用量子限制-发光中心 (QC-LCs) 模型^[12] 进行解释, 即 PL_1 峰的光激发发生在 SiO_2 纳米微粒内部, 光激发发出的电子和空穴转移到 SiO_2 和 Si 界面上的缺陷中心复合发光. PL_1 峰的强度不仅由 SiO_2 含量来决定, 即可以激发多少光子, 而且还要由 SiO_2 与 Si 界面缺陷中心的多少来决定, 即可以发射多少光子, 换句话说, 即决定于 SiO_2/Si 的比值的大小. 室温时, SiO_2/Si 的比值并不是最大, 所以, PL_1 峰强度并不是最强. 400℃时, 由于 SiO_2 几乎完全被还原成了 Si, 而无量

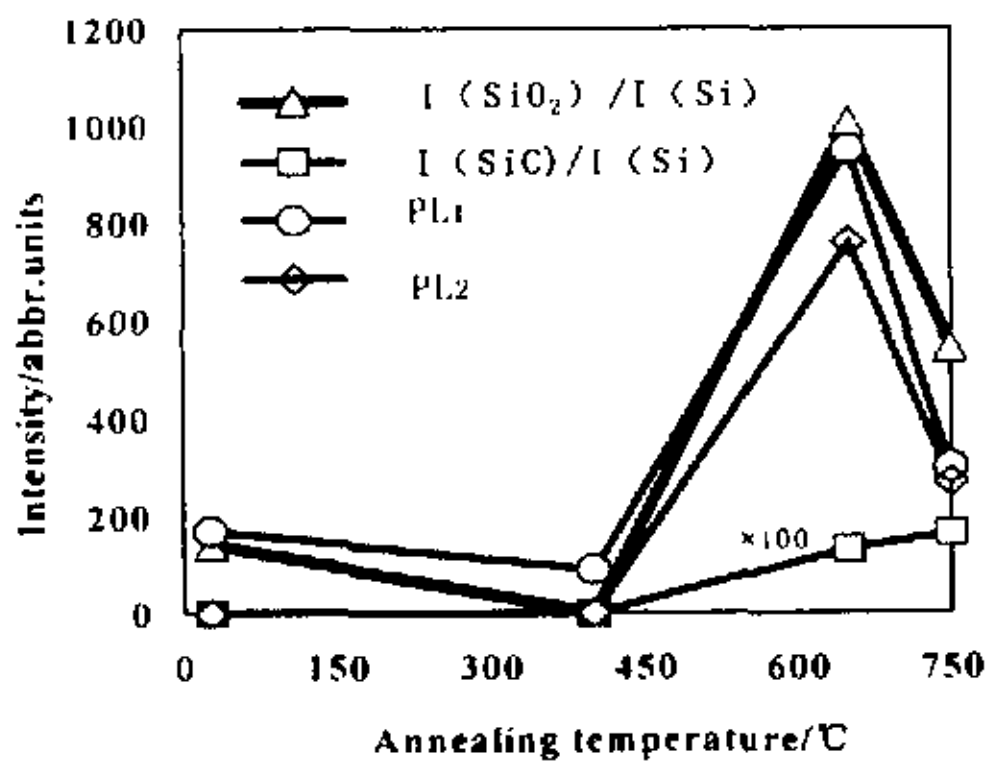


图4 样品中 SiO₂/Si、SiC/Si 衍射强度之比和 PL₁、PL₂ 峰强度随退火温度的变化曲线

Fig. 4 The intensity curve of SiO₂/Si, SiC/Si, PL₁ and PL₂ vs. annealing temperature

子限制效应的 Si 微粒几乎不发射可见光,所以, PL₁ 峰强度最低. 650°C 退火后, SiO₂/Si 比值最大,再加上 650°C 退火后样品表面性质最好,淬灭荧光的表面非辐射中心最少,所以,此时 PL₁ 峰强度最强. 750°C 退火后,一方面 SiO₂/Si 比值下降,另一方面微粒团聚长大,界面与体积比减小,因此, PL₁ 峰强度剧降.

在 650°C 退火后,样品中生成了 SiC 新物质,同时出现了位于 360 nm (3.44 eV) 左右的紫外光 PL₂ 峰. SiC 的能隙约为 3.3 ~ 3.5 eV,在 5 eV 的光子激发下,很容易使电子发生带间跃迁而产生 3.44 eV 的荧光. 样品在 650°C 退火后才生成了 SiC 新物质,所以 PL₂ 峰在 650°C 退火后才明显出现. 在 750°C 退火后,虽然 SiC/Si (图 4 中比值扩大了 100 倍)略增,但由于微粒团聚长大,光致发光能量传递到表面的几率减小,所以 PL₂ 峰强度减弱.

综上所述可知: PL₂ 峰源于 SiC 物质内部的电子-空穴复合发光.

4 结论

采用直流溅射法,结合真空镀膜法,制备出 C(膜)/Si(SiO₂)(纳米微粒)/C(膜)结构的夹层膜样品,在加热炉中对样品进行了 400、650 和 750°C 的

加热退火处理. 用荧光分光光度计研究了样品在不同退火温度和激发波长下的光致发光性质. 在波长为 250 nm 的紫外光辐照下,刚制备出来未经加热退火处理的样品具有一个峰位在 3.12 eV 的紫光宽带荧光峰 PL₁,在 650°C 加热退火处理后又明显出现一个峰位在 3.44 eV 的紫外荧光峰 PL₂. PL₁ 和 PL₂ 峰形状和峰位与退火温度和激发波长无关,但其强度却与退火温度和激发波长密切相关. 400°C 退火后,强度最低; 650°C 退火后,强度最强. 激发波长越短, PL 峰强度越强. 综合分析物相结构和光致发光性质表明, PL₁ 峰(3.12 eV)是由 SiO₂/Si 界面上的缺陷中心发光产生的,而 PL₂ 峰(3.44 eV)是 SiC 内部的电子-空穴复合发光产生的.

参 考 文 献

- [1] Canham L T. *Apply Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1046
- [2] Pivac B, Furic K, Desnica D. *J. Apply Phys.*, 1999, **86**: 4383
- [3] Min K S, Shcheglov K V, Yang C M. *Apply Phys. Lett.*, 1996, **69**: 33
- [4] Tsutomu Shinmizu - Iwsayama, Katsunori Fujita, et al. *J. Apply Phys.*, 1994, **75**: 7779
- [5] Lin 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, **9**: 1193
- [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. *Apply Phys. Lett.*, 1993, **62**: 3135
- [8] Liu Yuzhen. *Chin. Phys. Lett.*, 1999, **16**: 602
- [9] Konstantionor A O, Henry A, Harries C I, et al. *Apply Phys. Lett.*, 1995, **66**: 2250
- [10] Qiu Xiaoyan (邱晓燕), Li jian (李建), Zhao Baogang (赵保刚), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 439
- [11] Tsutomu Shinmizu-Iwsayama, Yoichi Terao, Atsushi Kamiya, et al. *Thin Solid Films*, 1996, **276**: 104
- [12] Qin G G, Jia Y Q. *Solid State Communication*, 1993, **86**: 559

The Photoluminescence Property of Annealed C (Film) / Si (SiO₂) (Nanometer Particles) / C (Film) *

Qiu Xiaoyan **, Li Jian

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

Abstract A new silicon-based luminescence material——C (Film) / Si (SiO₂) (nanometer particles) / C (Film) (abbr. C (F) / Si (SiO₂) (N) / C (F)) is made by sputtering silicon nano-particles on the amorphous carbon film in Ar gas firstly, then depositing amorphous carbon film on silicon nano-particles layer in vacuum. Finally, it has been annealed at 400, 650 and 750°C for 1h respectively. The photoluminescence (PL) of the sample is tested by fluorescence spectrophotometer. Excited by 250 nm UV-light, the unannealed sample gives a strong PL₁ band around 398 nm (3.12 eV). After annealed at 650°C, the sample gives not only PL₁ band, but also gives another strong PL₂ band around 360 nm (3.44 eV). The shape and peak position of PL₁ and PL₂ are independent on annealing temperature and excited wavelength. On the contrary, the intensities of PL₁ and PL₂ are strongly dependent on it; their intensities are the lowest after the sample annealed at 400°C and the highest after annealed at 650°C. The shorter the excited wavelength is; the stronger their intensities are. The intensity of PL₁ band is directly proportional to the ratio of SiO₂/Si. Related to the configuration analysis^[10], these results suggest that the excitation of photons of PL₁ band occurs inside SiO₂ nanometer particles, and the emission of photons comes from the defects at the interface between SiO₂ and Si. PL₂ band is due to electron-hole recombination inside SiC nanometer particles.

Key words Photoluminescence, Si (SiO₂) nanometer particle, Carbon film

* Research Program Supported by the Ministry of Education for Core Teachers in University.

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: qiuxiaoyan2001@163.net