

金刚石薄膜的蓝光发射*

叶 峰 廖 源 马玉蓉 方容川

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要 利用氮化铝陶瓷作为衬底, 在不同甲烷与氢气的配比流量下, 利用热丝 CVD 方法制备了一个系列的金刚石薄膜, 通过测量样品在 430nm 处的光致荧光 (PL) 谱及其 Raman 光谱, 给出金刚石薄膜的结构与生长信息. 薄膜 PL 强度随甲烷浓度增加到 3% 时达到最大, 继续增加甲烷浓度 PL 强度下降.

关键词 金刚石薄膜, 光致发光, 热丝 CVD

1 引 言

利用热丝气相沉积 (HFCVD) 方法或微波等离子体 CVD 方法制备金刚石的技术已日益成熟, 由于金刚石具有硬度高、光学透过率好、载流子迁移率高等优点, 利用 CVD 技术制备的金刚石薄膜具有广阔的应用前景. 但作为异质外延生长的金刚石, 一般是多晶结构, 含大量的杂质和缺陷. 对这些缺陷的表征, 一方面可以了解它们对于金刚石微结构的影响, 同时可以指导金刚石生长过程中参数的控制.

利用光学手段 (如阴极射线、同步辐射光、激光) 对金刚石结构进行探测, 对金刚石不造成损伤, 是对金刚石薄膜杂质与缺陷进行衡量的重量方法.

2 实验方法

我们利用 HFCVD 方法沉积金刚石膜, 气源采用甲烷与氢气的混合气. 生长过程中通过改变甲烷与氢气流量的配比, 制备了一个系列的样品, 其中甲烷的流量分别从 1% 至 5%. 金刚石衬底采用 AlN 陶瓷, 衬底温度控制在 830 , 气压为 3300Pa, 生长时间固定为 6 个小时, 制备出的金刚石膜厚约为 6 μ m. 我们利用 He-Cd 激光器 325nm 做激发光源. 激发功率为 10mW, 激发光的斑点直径为 1.5mm, 由此探测的将是比较大范围内的金刚石微晶的发光信息. 探测器器件采用光电倍增管, 并通过 Stanford 的双通道光子计数器进行放大处理.

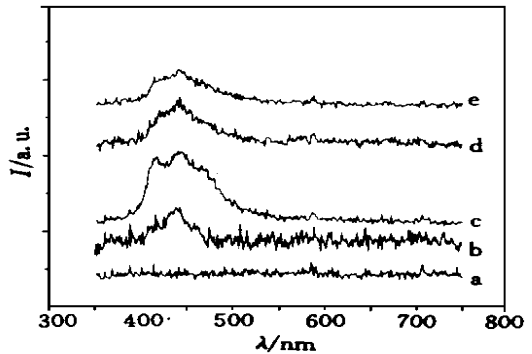


图1 不同甲烷浓度生长的金刚石薄膜的 PL, 从 a 至 e 甲烷浓度分别为 1、2、3、4 和 5%

Fig. 1 PL of diamond films under different CH₄ to H₂ volume ratio.

在其余条件不变只改变甲烷与氢气的配比的情况下生长出的这一系列金刚石薄膜, 它们的光致荧光如图 1, 随着甲烷相对浓度的提高, 金刚石的发光光谱在 430nm 处的强

* 863 计划新材料领域资助项目

度逐渐增强, 甲烷相对浓度为3%时, 荧光发射最强并出现双峰结构, 分别为416nm 及434nm.

3 结果与讨论

人工合成的金刚石在生长过程中引入大量的缺陷与杂质. 这种缺陷包括空位、位错及堆垛层错等. 同时由于生长气氛的影响, 也引入了一些杂质如P型Si衬底所引入的硼以及生长气氛所引入的氮, 其中氮是主要的发光中心.

人工合成金刚石的阴极射线发光光谱通常为一个在430nm处的发光带, 一些样品在550nm处也有一个较宽的发光带. 以430为中心的发光带的起源, 一般存在着两种观点, 一种是金刚石生长过程中所产生的杂质, 如氮与硼所形成的近距离的施主受主对(D—A)的复合发光, 也称为A带发光^[1], 另一种是金刚石生长过程中所造成的本身结构缺陷(最主要的是位错)^[2]. 550nm处的发光带则可能是氮杂质造成的远距离的施主-受主对的复合发光. 我们用热丝CVD方法生长的金刚石是在CH₄和H₂气氛下, 氮的含量较少, 所以未能观察到550nm处的发光带. 随着甲烷相对浓度的提高, 金刚石膜质量逐渐下降, 从这一系列金刚石膜的Raman位移图可以看出, 当甲烷的相对浓度增加时, 在1332cm⁻¹处的表征金刚石成分的Raman峰逐渐下降, 而1550cm⁻¹处的表征石墨成分的Raman峰则逐渐上升. 对于1#样品(a), 它的金刚石颗粒比较均匀、晶形致密, 缺陷和杂质(可能是石墨)较少, 因此它的PL的发光类似于天然金刚石, 强度不可探测. 当甲烷浓度进一步增加后, 金刚石的质量开始下降, 引起膜中金刚石成分的下降, 石墨成分的增加, 引起无辐射复合的几率的增大, 从而发光强度又开始下降^[3]. 由于金刚石的禁带宽度为5.5eV, 结合金刚石的Raman位移图及电镜照片, 以430nm为中心的发光带不似其带尾的复合, 而主要是由结构缺陷引起的.

为了讨论样品#3(c)较强发光的起源, 我们在相同的气源和生长条件下、不同的衬底上用21个小时生长金刚石膜, 生长衬底采用Si, 并用低压气相沉积了一层SiN作为缓冲层. 生长时间的增加, 制备出的金刚石膜厚度和晶粒尺寸大大增加, 在电镜下观察, 它的金刚石颗粒更大, 同时有更多的孪晶. 测量这一金刚石的PL表明, 它的发光与样品#3类似, 也是在430nm处有双峰结构的带谱. 有文献报导^[4], 利用微波等离子方法制备的金刚石膜在430nm处也是双峰结构. 为进一步研究这一双峰结构发光机理, 我们测量了从300K至110K温度范围内的变温光谱. 随着温度下降, 金刚石PL的发光强度也逐渐增大, 但它的谱型基本未发生大的变化, 只是短波长的峰位强度略有增强, 这两个峰的发光起源可能是相同的. 在相同生长气氛下, 生长时间的增加, 除增大晶粒的尺寸外, 也增加形成晶粒间结构缺陷如位错的几率, 最终导致发光强度的增大.

4 结 论

通过比较不同生长气氛下的金刚石薄膜的光致荧光, 当氢气浓度不变、甲烷浓度从1%增至5%时, 金刚石薄膜的光致发光为430nm处的一半高宽为100nm的蓝色发光带. 随着甲烷浓度的增加到, 这一发光带强度达到最强, 再增加甲烷浓度, 发光强度开始下降. 金刚石的Raman位移及电镜照片进一步表明这一发光带与金刚石生长过程中的缺

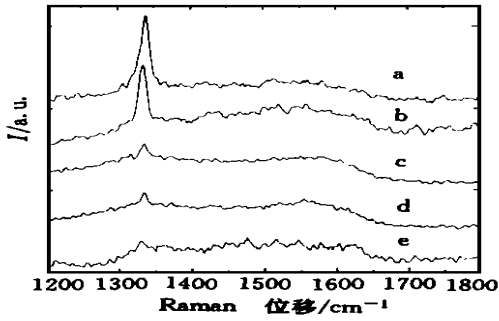


图2 不同甲烷浓度生长的金刚石薄膜的 Raman 位移, 从 a 至 e 的甲烷浓度分别为 1、2、3、4 和 5%

Fig. 2 Raman shift of diamond film under different CH_4 to H_2 volume ratio.

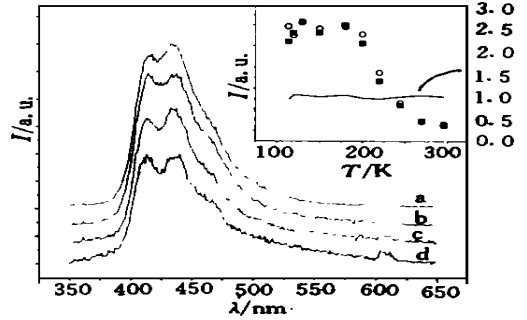


图3 不同温度下的金刚石膜的光致发光, 从 a 至 d 温度分别为 295、245、150 和 120 K

Fig. 3 PL temperature dependence of diamond films.

陷 (如位错) 相关。当甲烷浓度达到一定程度时, 金刚石中的石墨成分开始增多, 增加了无辐射跃迁的几率, 进而引起发光强度的减弱。

参 文 考 献

- [1] Graham R J. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(5): 3212.
- [2] Robins H, Cook L P, Farbaugh E N *et al*, *Phys. Rev. B*, 1989, 13367.
- [3] Graham R J. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 2463.
- [4] Yacobi B G. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(3): 1643.

THE BLUE PHOTOLUMINESCENCE OF THIN DIAMOND FILMS

Ye Feng Liao Yuan Ma Yurong Fang Rongchuan

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract

Using AlN ceramic as substrate, we grow a series of diamond films under different CH_4 to H_2 volume ratio. Comparing their temperature-dependent PL from room temperature down to 100K and correlating the PL spectra with their Raman shift, we can get some of the structure and growth information. The intensity of diamond's photoluminescence increases with the ratio of CH_4 to H_2 at first, and reaches its maximum when the CH_4 ratio is 3%. After that, PL decrease when the CH_4 growth rate continue to increase. We think the PL intensity might be caused by the recombination of defect states (such as stack fault). When the CH_4 concentration increase, the graphite components also increase, which enhance the possibility of non-radiative transition.

Key words diamond films, HFVCD, photoluminescence