

# 离子注入对纳米氮化硅量子点蓝光增强效应

涂鲜花 李道火

(中国科学院安徽光学精密机械研究所,合肥 230031)  
(1999 年 11 月 21 日收到;1999 年 12 月 27 日收到修改稿)

观察到纳米氮化硅量子点在室温下的蓝光发射现象(449 nm),发现离子注入对蓝光发射有成倍增强效应(高达 6.3 倍),并用量子限制-发光中心模型给出解释,提供了一种新的蓝光发射材料.

关键词:蓝光增强,离子注入,纳米 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

PACC:7855,0777,6720

## 1 引 言

由于全固体化彩色平板显示、激光印刷高速度和高精度、光盘存储高密度、夜间照明及水下通讯的要求,蓝光发射材料成为材料科学研究的又一热点.近几年,用离子注入技术对材料进行改性研究发展迅速,尤其是通过离子掺杂改变材料结构和光学性质的研究越来越受到重视<sup>[1-4]</sup>.本文报道了纳米氮化硅量子点的蓝光发射现象,描述了将离子注入技术引入纳米氮化硅量子点的实验,目的在于判断离子注入技术对纳米氮化硅量子点蓝光发射的影响.实验分别用能量为 20 keV 的 N<sup>+</sup>,Ar<sup>+</sup> 辐照经过处理的纳米氮化硅粒子(平均粒径为 10 nm),观察到离子注入对纳米氮化硅粒子荧光发射有明显增强效应.运用量子限制-发光中心模型<sup>[5]</sup>对实验结果进行了分析,认为荧光增强效应是由于离子注入对纳米氮化硅量子点表面缺陷态作用造成的.

## 2 样品制备

实验采用激光诱导化学汽相沉积法(LICVD)制备的纳米非晶氮化硅粉末(A和B),平均粒径为 10 nm. A 的化学成分为:Si:56.54wt%,N:36.59wt%,O:1.51wt%和微量 Cl(约为 0.019wt%),B 中 O 含量达 1.0%,其他成分与 A 相同.考虑到 Si, N 组成,原料写成 SiN<sub>1.0</sub>,通常写成 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.离子注入前对样品做如下处理:将粉末溶于无水乙醇中进行超声分散,然后沉积在洁净的玻璃板上形成薄层,再进行离子注入,参数见表 1.

表 1 离子注入参数表

样品编号	注入离子类型	注入能量 /keV	注入剂量/(2.2 × 10 <sup>13</sup> /cm <sup>2</sup> )
A <sub>1</sub>	N <sup>+</sup>	20	3500
A <sub>2</sub>	Ar <sup>+</sup>	20	3500
A <sub>3</sub>	Ar <sup>+</sup>	20	3500
A <sub>4</sub>	Ar <sup>+</sup>	20	4500
B <sub>1</sub>	Ar <sup>+</sup>	20	3500
B <sub>2</sub>	N <sup>+</sup>	20	3000
B <sub>3</sub>	N <sup>+</sup>	20	3500
B <sub>4</sub>	N <sup>+</sup>	20	3500

注:注入电流为 30 mA.

## 3 测试与分析

采用日立 850 型荧光光度计进行测试,测试中采用了滤光片(430 nm),激发光波长为 380 nm.为便于比较,图 1 给出离子注入前后样品的荧光谱,表 2 列出各样品荧光峰和荧光强度.

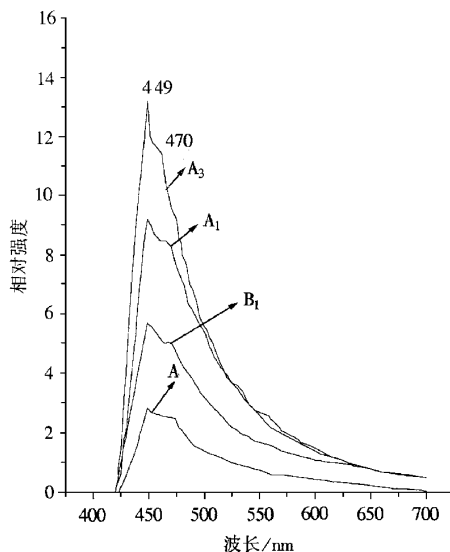


图 1 离子注入前后样品的荧光光谱

表 2 各样品荧光峰和荧光强度

测试样品号	激发光波长/nm	发射峰位置/nm			发射峰强度 (相对值)			发射光波长/nm	激发峰位置/nm			激发峰强度 (相对值)		
A	380	449	470		0.288	0.255		437	558	660	760	0.22	0.145	0.155
A <sub>1</sub>	380	449	470		0.92	0.85		449	380	395		0.9	0.8	
A <sub>2</sub>	380	449	470	510	0.066	0.075	0.063	470	260	380	395	0.016	0.074	0.074
A <sub>3</sub>	380	449	470		1.32	1.1		449	260	380		0.28	1.3	
A <sub>4</sub>	380	449	470		0.28	0.27		449	380	403		0.28	0.25	
B	380	449	470		0.09	0.092		449	380	403		0.096	0.105	
B <sub>1</sub>	380	449	470		0.57	0.5		449	260	380	395	0.126	0.56	0.46
B <sub>2</sub>	380	470	550		0.052	0.062		550	410			0.076		
B <sub>3</sub>	380	480	530		0.066	0.068		530	410			0.081		
B <sub>4</sub>	380	470	560		0.038	0.044								
B*	380	470	560		0.028	0.032								

注 B\* 为无水乙醇处理后未注入离子的样品。

原料 A 及其离子注入样品在 380 nm (3.26 eV) 激发光作用下,均在 449 nm (2.76 eV) 和 470 nm (2.64 eV) 处出现发射峰,但发射峰的强度明显不同。A 发出的蓝光微弱可见,经过离子注入后的样品 A<sub>1</sub> 和 A<sub>3</sub> 发出的蓝光强度成倍增强,蓝光很强,鲜艳可见。B 及离子注入后的样品除在 449 和 470 nm 处出现发射峰外,还出现了 480 nm (2.58 eV), 530 nm (2.34 eV), 550 nm (2.25 eV), 560 nm (2.21 eV) 荧光发射峰,其中 B<sub>1</sub> 发出的蓝光清晰可见。进一步比较几个样品的发光强度,  $I_{A_1} : I_A = 3.2$ ,  $I_{A_3} : I_A = 4.6$ ,  $I_{B_1} : I_B = 6.3$ , 发现离子注入对纳米氮化硅粒子蓝光发射有明显增强效应。

对各样品做 449 nm 处的荧光激发谱,观察到下列荧光激发峰: 380 nm (3.26 eV), 558 nm (2.22 eV), 660 nm (1.88 eV), 760 nm (1.632 eV), 260 nm (4.77 eV), 403 nm (3.07 eV), 395 nm (3.14 eV)。这是研究过的纳米氮化硅荧光激发谱中出现激发峰最多的一次<sup>[6,7]</sup>。

## 4 讨 论

根据 Robertsor<sup>[8]</sup>对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的电子结构的理论计算, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中的 Si—H, N—H, Si—O—Si 缺陷态不形成带隙态, Si—Si 和 N<sub>2</sub><sup>-</sup> 在价带尾形成定域尾态, Si<sub>3</sub><sup>0</sup> 悬键在能隙中 3.1 eV 处形成能隙态, Si<sub>3</sub><sup>0</sup> 是两性复合中心,它既可以在 Si<sub>3</sub><sup>0</sup> 上面形成施主态 Si<sub>3</sub><sup>-</sup> (俘获电子),又可以在 Si<sub>3</sub><sup>0</sup> 下面形成受主态 Si<sub>3</sub><sup>+</sup> (俘获空穴)。电子结构计算和光学特性实验表明 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的能隙为 4.5—5.5 eV<sup>[8,9]</sup>。同时在实验中证明了 Si<sub>3</sub><sup>0</sup> 悬

键和 N<sub>2</sub><sup>-</sup> 的存在,并认为 Si<sub>3</sub><sup>0</sup> 在富硅的 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光谱中起主导作用。

实验中出现的各荧光峰给出如下解释: 560 nm (2.21 eV), 550 nm (2.26 eV) 和 530 nm (2.34 eV) 的发射峰为导带电子跃迁到 Si<sub>3</sub><sup>0</sup> 产生的, 449 nm (2.76 eV) 和 470 nm (2.64 eV) 的发射峰为跃迁到导带的电子经无辐射跃迁到 Si<sub>3</sub><sup>-</sup>, 再由 Si<sub>3</sub><sup>-</sup> 跃迁到 N<sub>2</sub><sup>-</sup> 和深能级形成的。

实验中发现注入 N<sup>+</sup> 和 Ar<sup>+</sup> 都能造成样品荧光强度的大幅度提高,这一奇特现象在过去还未出现过。我们认为量子限制-发光中心模型<sup>[5]</sup>能较好解释实验结果, N<sup>+</sup> 和 Ar<sup>+</sup> 在离子注入过程中以两种形式与样品作用: 以杂质形式进入颗粒表面或以辐照效应改变样品表面电子结构。前者使样品表面形成新的发光中心从而出现新的发光峰,后者改变样品表面的电子结构使表面形成更多的发光中心,增大了电子-空穴对的复合概率,从而造成荧光强度的大幅度提高。从实验结果看出 Ar<sup>+</sup> 注入并未使样品形成新的发光峰,因此 Ar<sup>+</sup> 辐照对材料的作用以后一种情况为主。不过相同的注入剂量未得到相同的增强效果,这种荧光增强效应对剂量的依赖性和不稳定性还值得进一步研究。

- [1] Xing-long Wu, Feng Yan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 2091.  
 [2] M. Thaik, U. Hommerich *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(1997) 2641.  
 [3] E. Edelberg *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996) 1415.  
 [4] Ming Liu, Yu-liang He *et al.*, *Acta Physica Sinica* **47**(1998), 864 [in Chinese] 刘明, 何宇亮等, 物理学报, **47**(1998), 864.]

- [ 5 ] G. G. Qin , Y. Q. Jia , *Solid State Commun.* , **86** ( 1993 ) , 559. 1624 [ in Chinese ] 李道火、魏 雄 , *科学通报* , **17** ( 1992 ) , 1624 ]
- [ 6 ] Shan-zhong Wang , Dao-huo Li , *Acta Physica Sinica* , **43** ( 1994 ) , 627 [ in Chinese ] 王善忠、李道火 , *物理学报* , **43** ( 1994 ) , 627 ]
- [ 7 ] Dao-huo Li , Xiong Wei , *Chinese Science Bulletin* , **17** ( 1992 ) , 1624 ]
- [ 8 ] J. Robertson , *Phil. Mag.* , **B63** ( 1991 ) , 47.
- [ 9 ] Shang-yuan Ren *et al.* , *Phys. Rev.* , **B23** ( 1981 ) , 5454.

## BLUE-LIGHT ENHANCEMENT EFFECT IN ION IMPLANTED NANO-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QUANTUM DOTS

TU XIAN-HUA LI DAO-HUO

( *Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China* )

( Received 21 November 1999 ; revised manuscript received 27 December 1999 )

### ABSTRACT

Blue light ( 449 nm ) has been observed at room temperature and it has been multiple enhanced ( up to 6.3 times ) in ion implanted samples. The quantum confinement-luminescence center model can well explain it. A new type of material that can emit blue light has been prepared.

**Keywords** : blue-light enhancement , ion implantation , nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**PACC** : 7855 , 0777 , 6720