

Ce³⁺ 注入掺杂金刚石薄膜蓝区电致发光研究

王丽军¹ 王子² 朱玉传¹ 章诗¹ 王小平^{1*}

(¹ 上海理工大学理学院, 上海 200093; ² 同济大学交通运输工程学院, 上海 200092)

摘要 采用微波等离子体化学气相沉积设备在高掺杂硅衬底上沉积了一层金刚石薄膜, 然后采用离子注入法在金刚石薄膜中注入不同剂量的 Ce³⁺, 从而制备出了 Ce³⁺ 掺杂的金刚石薄膜。研究了其电致发光特性, 得到了发光主峰位于蓝区(476 nm 和 435 nm 处)的光发射。实验中发现随着 Ce³⁺ 注入剂量的增加, 电致发光强度也随之增加。

关键词 薄膜; 掺杂金刚石薄膜; 电致发光; Ce³⁺ 注入; 化学气相沉积

中图分类号 O613.71 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0331001

Blue Electroluminescence from Ce³⁺ Ion Implant Doped Diamond Thin Films

Wang Lijun¹ Wang Zi² Zhu Yuzhuan¹ Zhang Shi¹ Wang Xiaoping¹

(¹ College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(² School of Transportation Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Ce³⁺ ion implant doped diamond thin films are made by using chemical vapour deposition system and ion implant system. Their electroluminescence (EL) characteristic has been investigated. The experimental results indicate that the EL spectrum shows the main peak centered at 476 nm, and the other weaker peak at 435 nm (belong to blue light emission). The intensity of EL increases obviously with Ce³⁺ ion implant.

Key words thin films; doped diamond thin films; electroluminescence (EL); Ce³⁺ ion implant; chemical vapour deposition (CVD)

OCIS codes 310.6860; 300.6550; 230.0250

1 引 言

目前, 蓝光问题仍然是无机薄膜电致发光显示领域亟待解决的问题。为了进一步提高薄膜电致发光显示(TFELD)器件的蓝光发射亮度, 在国际上人们提出了多种方案。如: 改善现有的蓝色发光材料的结晶状态、改进器件结构、采用新的制备方法以提高发光中心的浓度等; 同时也有许多研究者仍在致力于寻找新的蓝光发射材料^[1~5]。

金刚石薄膜在蓝绿区有一个发光“A”带^[6], 加之金刚石薄膜的一系列优异的物理化学性能, 使得其在电致发光显示中尤其是蓝光问题的解决方面有着极其诱人的前景。但目前制备的金刚石薄膜电致发光器件的蓝区发光强度都很弱。稀土元素由于其丰富的能级而被广泛地应用于各种发光材料

中^[7~11]。为了进一步提高金刚石薄膜蓝区电致发光强度, 寻找提高其蓝区发光强度的新途径, 我们曾利用夹层的方法将 Ce³⁺ 应用到金刚石薄膜电致发光中, 并取得了明显的实验效果^[12]。此外, 还制备了金刚石/CeF₃/SiO₂ 多层膜结构电致发光器件, 研究了 Ce³⁺ 在不同基质材料晶体场中的电致发光行为^[13]。为了进一步简化和改进在金刚石薄膜中进行 Ce³⁺ 掺杂的工艺, 本文采用离子注入法对金刚石薄膜进行稀土 Ce³⁺ 掺杂, 研究了其电致发光特性, 并成功得到了 Ce³⁺ 为发光中心的蓝区电致发光。

2 实 验

2.1 样品制备

利用微波等离子体化学气相(CVD)设备首先

收稿日期: 2010-04-13; **收到修改稿日期**: 2010-10-25

基金项目: 上海市人才发展资金项目(2009023), 上海市教育发展基金重点项目(07ZZ95)和上海市教委 085 建设项目资助课题。

作者简介: 王丽军(1965—), 女, 副教授, 主要从事固体薄膜材料方面的研究。E-mail: wlj@yaho.com.cn

* **通信联系人**。E-mail: wxpchina64@yaho.com.cn

在高掺杂硅衬底上沉积一层本征金刚石薄膜,具体的实验条件为体积比 $V(\text{CH}_4):V(\text{H}_2)=1:120$;反应室内气压为 $8.5 \times 10^3 \text{ Pa}$;沉积温度为 $950 \text{ }^\circ\text{C}$,沉积时间为 20 h ,最后得到的薄膜厚度约 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 。经过 X 射线衍射(XRD)谱、拉曼光谱、金相显微镜及扫描电子显微镜(SEM)的观察及检测分析证明制备的样品为高质量金刚石薄膜。在此基础上,采用等离子体注入设备对所制备的本征金刚石薄膜进行铈离子的注入,从而制备出了 Ce^{3+} 掺杂的金刚石薄膜。具体的 Ce^{3+} 注入剂量分别为 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 和 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 。然后利用电子束蒸发镀膜系统,依次在 Ce^{3+} 掺杂金刚石薄膜表面镀制 SiO_2 绝缘层和氧

化铟锡(ITO)半导体透明导电层,从而制备出了 Ce^{3+} 掺杂金刚石薄膜电致发光器件。

2.2 实验结果与分析

图 1(a),(b)分别为制备样品的拉曼光谱图线和相应的 SEM 照片,从拉曼光谱可见在 1331 /cm 处出现了很强的金刚石特征峰,在 1500 /cm 附近没有出现非晶碳及石墨的宽带峰,从 SEM 照片上可清晰地看到薄膜表面晶粒大小均匀一致。这些均证明制备的金刚石薄膜的质量较高。

Ce^{3+} 注入后金刚石薄膜样品表面形貌如图 2 所示。

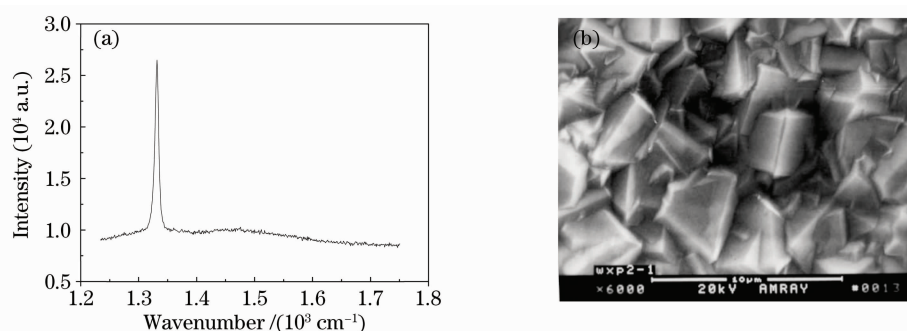


图 1 本征金刚石薄膜样品。(a)拉曼光谱曲线,(b)SEM 照片

Fig. 1 A sample of undoped diamond thin films. (a) Raman spectrum, (b) image of SEM



图 2 铈离子注入后样品表面的 SEM 照片(铈离子注入剂量为 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$)

Fig. 2 SEM image of the Ce^{3+} -doped diamond thin film (the implant dose is $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$)

利用光电子能谱仪(Thermo V G Scientific, 型号: ESCALAB MKII)对样品表面进行了检测分析,结果发现两种注入剂量样品的 X 射线光电子能谱(XPS)中均未看到有关铈的特征峰。接下来采用 Ar 离子对每个样品表面分别进行了 3 次刻蚀,每次的刻蚀深度为 3 nm ,相应的 XPS 中也都没有出现铈的特

征峰。图 3 为铈离子注入后金刚石薄膜样品的 XPS 谱线(对应于铈离子注入剂量为 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 样品,Ar 离子刻蚀 3 次后,其刻蚀深度约 10 nm)。

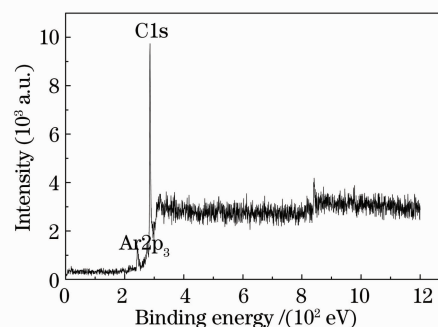


图 3 铈离子注入金刚石薄膜样品的 XPS 谱线

Fig. 3 XPS spectrum of a Ce^{3+} -doped diamond thin films

对以上检测结果有两个可能解释:一个可能是实际注入样品中的 Ce^{3+} 剂量本身很小,在注入剂量范围内实验测定的表面层附近 Ce 离子的含量均小于 0.1% ,因此 XPS 无法检测出。另一个可能是由于注入离子能量较高、注入深度较深,因此在表面附近铈离子沉积量较小所致。

对以上制备出的 Ce^{3+} 掺杂金刚石薄膜电致发光器件的发光特性进行了研究。图 4 为两种铈离子

注入剂量样品的电致发光光谱曲线,可以看出,光谱是由两个独立的单峰发光光谱组成,其主峰位于蓝区 476 nm 处。另外一峰处于 420~448 nm 之间的发光带,其峰值位于蓝区 435 nm 处。

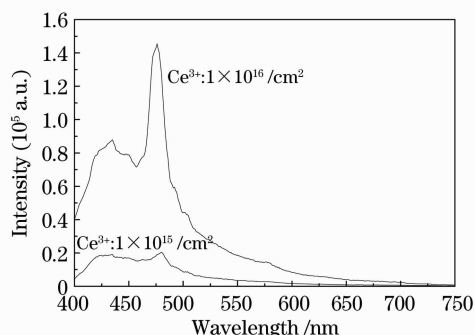


图 4 铈离子注入掺杂的金刚石薄膜电致发光光谱曲线
Fig. 4 EL spectrum of Ce^{3+} implant doped diamond thin films

对于注入法制备的铈离子掺杂金刚石薄膜来说,由于在注入时铈离子的能量很高(约 60 keV),所以铈离子可能会以替位形式或者以填隙的形式存在于金刚石薄膜中。电致发光光谱位于 435 nm 和 476 nm 两峰之间的能量差为 $\Delta E=1980 /cm$,这与铈三价离子基态 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 两能级之间的能量差 $2000 /cm$ ^[14,15] 相吻合,所以可以断定这两个峰是由金刚石薄膜内存在的三价铈离子分立发光中心形成,且位于 435 nm 和 476 nm 处的两个光谱峰,分别是由金刚石禁带内三价铈离子的 5d 态向 $4f(^2F_{5/2})$ 态和 $4f(^2F_{7/2})$ 态的辐射跃迁造成的(图 5)。

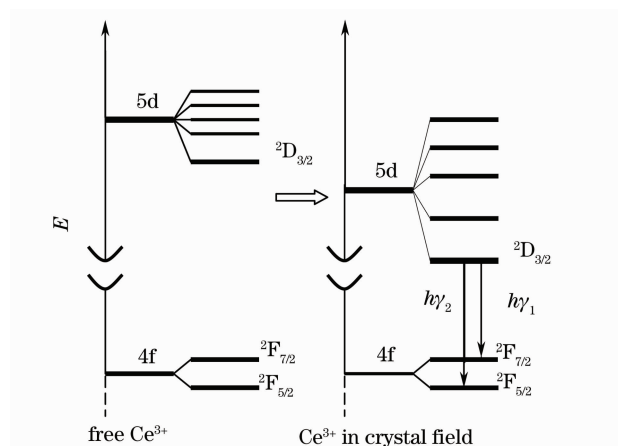


图 5 Ce^{3+} 5d, 4f 能级结构简单示意图

Fig. 5 Simple structure schematic of Ce^{3+} 5d and 4f energy level

根据文献[16,17],由于 Ce^{3+} 的 5d 电子之外无任何屏蔽。相对于孤立的 Ce^{3+} 来说,处于基质晶体材料中的 Ce^{3+} 由于受到晶体场的影响而使得 4f 到

5d 能级的能级差发生了变化,实际上是由于晶体中 Ce^{3+} 的 5d 能级位置比孤立 Ce^{3+} 的 5d 能级位置降低所致。据文献[16]报道,对于 Ce^{3+} 掺杂的不同氟化物晶体来说,晶体场不但可以引起 Ce^{3+} 中心相对于孤立 Ce^{3+} 中心而言向下发生较大偏移,而且不同氟化物晶体场引起的 Ce^{3+} 的 5d 最高能级和最低能级分裂值相差近 10 倍,这表明基质材料晶体场对 Ce^{3+} 的 5d 能级分裂有着强烈的影响,不同材料的晶体场对 Ce^{3+} 的 5d 能级变化的贡献大小也各不相同,从而导致了在不同的基质晶体材料中 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 偶极允许跃迁辐射发光光谱的峰位可以从紫外区一直延伸到可见光区。本文中由于金刚石薄膜晶体场的影响,使得相对于孤立的 Ce^{3+} 来说 Ce^{3+} 的 5d 能级发生了偏移,从而使得 Ce^{3+} 的 5d 态向 $4f(^2F_{5/2})$ 态及 $4f(^2F_{7/2})$ 态的辐射跃迁光辐射分别位于蓝区 435 nm 和 476 nm 处。

图 6 给出了稀土铈离子掺杂金刚石薄膜电致发光强度与外加电压的依赖关系曲线,从曲线中可以看出随着外加电压的增加,发光器件的发光强度也随之增加,但是当外加电压增加到一定值后,发光器件的发光强度则会逐渐趋于饱和。由图 6 还可以看出在其它条件不变的前提下,铈离子掺杂浓度高的金刚石薄膜电致发光器件的发光强度要比掺杂浓度低的高,并且其发光阈值电压更低。

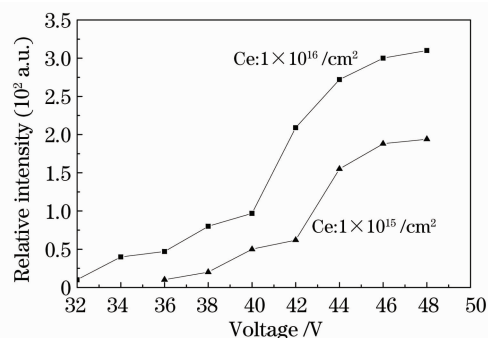


图 6 铈离子注入的金刚石薄膜电致发光器件电致发光强度与外加电压之间的关系

Fig. 6 Intensity of the emitted light EL device with Ce^{3+} implant doped diamond thin films as a function of voltage applied across the device

实验中制备的铈离子注入掺杂的金刚石薄膜电致发光器件发光强度随外加电场的增加而增加,可以有如下的解释:由于外加电场越高,器件中的过热电子数目就越多,且过热电子的能量也越高,因此碰撞激发或碰撞离化过程将越剧烈,三价铈离子受激发使得离子从低能态被激发至高能态(5d)的几率将会越来越大,由于三价铈离子从高能态(5d)至低能

态(4f)时的辐射发光,则相应器件的电致发光强度就越强,故随外加激发电场的增加器件的电致发光强度越来越强。但当外加电场增加到某一较高值时,尽管碰撞激发和碰撞离化过程愈来愈激烈,杂质离子受激发的几率越来越高,但由于杂质离子数目有限即器件的发光中心的数目有限。所以当外界激发电场超过某一值后,器件的电致发光强度不会再有明显的提高,从而使发光趋于饱和。

对于实验中发现随着离子注入剂量的增加,器件电致发光的强度也逐渐增加的结果,可解释为:随着离子注入剂量的增加,注入到金刚石薄膜中的离子数目就越多,对应的 Ce^{3+} 发光中心的数目就越多,因此在相同的激发条件下,器件的发光强度就越强。

3 结 论

采用在本征金刚石薄膜中注入 Ce^{3+} 离子的方法研究了金刚石薄膜蓝区电致发光特性。其发光光谱的主峰位于蓝区 476 nm 处,次峰位于蓝区 435 nm 处;器件发光强度随外加电场的增加而增加;在同一激发电压下器件电致发光强度随着 Ce^{3+} 离子注入剂量的增加而增加。由于 Ce^{3+} 的 5d 能级未受屏蔽,因此其 5d 到 4f 能级的跃迁光发射强烈地受其周围环境即基质材料晶体场的影响,因而其发光随基质材料的不同可以从紫外区直至可见光的蓝绿区^[16,17],本文中由于金刚石薄膜的晶体场对 Ce^{3+} 的 5d 能级的影响,使得样品中 Ce^{3+} 的 2 个发光峰均位于蓝区。

参 考 文 献

- 1 Katsu Tanaka, Shinji Okamoto, Yoshitaka Izumi *et al.*. Thermal cracking effects of $CeCl_3$ dopant on blue electroluminescent properties in $SrGa_2Si_4:Ce$ thin films[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(12A): L1419~L1421
- 2 Sang Ho Ohn, Yoshiro Hamakawa. A model for emissions from ZnS_2 and $SrS:Ce^{3+}$ thin film electroluminescent devices [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(12A): 3901~3906
- 3 Nobuhiro Kodama, Mitsuo Yamga, Brian Henderson. Energy levels and symmetry Ce^{3+} of in fluoride and oxide crystals. [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(10): 5820~5822
- 4 M. Maghrabi, T. Karali, P. D. Townsend *et al.*. Luminescence spectra of $CaSO_4$ with Ce, Dy, Mn and Ag codopants[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, **33**(5): 477~484

- 5 Naohiro Hozumi, Gilbert Teyssedre, Christian Laurent *et al.*. Behaviour of space charge correlated with electroluminescence in cross-linked polyethylene[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2004, **37**(9): 1327~1333
- 6 P. J. Dean. Bound excitons and donor-acceptor pairs in natural and synthetic diamond [J]. *Phys. Rev.*, 1965, **139** (2A): A588~A602
- 7 Yu Chunlei, He Dongbing, Wang Guonian *et al.*. The effects of $Yb^{3+}/Tm^{3+}/Ho^{3+}$ doping concentration on 2 μm wavelength luminescence in germanium glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(11): 3143~3147
于春雷, 何冬兵, 汪国年等. 镨酸盐玻璃中 $Yb^{3+}/Tm^{3+}/Ho^{3+}$ 掺杂浓度对 2 μm 发光的影响[J]. *光学学报*, 2009, **29**(11): 3143~3147
- 8 Su Xingyu, Ju Haidong, Ye Renguang *et al.*. Luminescence properties of $CaSi_2N_2O_2:u^{2+}$ phosphors codoped with Dy^{3+} or Gd^{3+} [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 844~848
苏醒宇, 鞠海东, 叶仁广等. Eu^{2+} , Dy^{3+} (Gd^{3+}) 共掺杂 $CaSi_2N_2O_2$ 荧光粉发光性质 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(3): 844~848
- 9 Li Chenxia, Xu Shiqi, Ye Renguang *et al.*. Optical properties of Eu^{2+}/Eu^{3+} doped $SiO_2-Al_2O_3-ZnO-K_2CO_3$ glass-ceramic [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(4): 1084~1087
李晨霞, 徐时清, 叶仁广等. Eu^{2+}/Eu^{3+} 掺杂的微晶玻璃发光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(4): 1084~1087
- 10 Jiang Dong, Hu Xiaoyun, Miao Zhonghai *et al.*. Luminescent properties of Eu^{3+} in nano-matrix of SiO_2 [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 449~452
江 东, 胡晓云, 苗仲海等. 纳米 SiO_2 基质中 Eu^{3+} 的发光特性 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 449~452
- 11 Li Chenxia, Kang Juan, Zheng Fei *et al.*. Upconversion luminescence of Ho^{3+}/Yb^{3+} codoped oxyfluoride silicate glass ceramics [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1184~1189
李晨霞, 康 娟, 郑 飞等. Ho^{3+}/Yb^{3+} 共掺的氧氟硅酸盐微晶玻璃上转换发光[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1184~1189
- 12 X. P. Wang, L. J. Wang, B. L. Zhang *et al.*. Electroluminescence of diamond: Ce thin films [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2003, **18**(1): 144~146
- 13 Lei Tong, Wang Xiaoping, Wang Lijun *et al.*. Electroluminescence from multilayered diamond/ CeF_3/SiO_2 films [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2010, **27**(4): 048101
- 14 Huang Lihui, Lin Hai, Wang Xiaojun *et al.*. Spectra and crystallographic sites of Ce^{3+} in $Ca_3MgSi_2O_8$ [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000, **20**(3): 265~267
黄立辉, 林 海, 王晓君等. $Ca_3MgSi_2O_8$ 中 Ce^{3+} 的光谱及其晶体学格位[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, **20**(3): 265~267
- 15 Xu Zheng, Xu Xurong, Xu Chunxiang *et al.*. Luminescent mechanism of $SrS:Ce$ TFEL [J]. *J. Chinese Rare Earth Society*, 1999, **17**(3): 208~212
徐 征, 徐叙璐, 徐春祥等. $SrS:Ce$ 薄膜电致发光机制 [J]. *中国稀土学报*, 1999, **17**(3): 208~212
- 16 P. Dorenbos. 5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. I. Fluoride compound [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(23): 15640~15649
- 17 P. Dorenbos. 5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. II. Chloride, bromide, and iodide compounds [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(23): 15650~15659