

金刚石紫外发光器件研究进展*

郭江[†] 赵晓凤

(成都理工大学信息工程学院 成都 610059)

摘要 蓝光或紫外激光在光电子学和光储存方面有广阔的应用,一直是国际上关注的前沿领域.而金刚石是最好的半导体紫外发光材料.特别是用于高温、高压、高功率、强辐射和强腐蚀环境中更能显示其优越性.目前人们已在实验上用同质外延、异质外延的方法制备了金刚石紫外发光二极管,观察到了较强的紫外光发射.人们尝试用金刚石与其他半导体材料结合的方法,成功地研制出了金刚石紫外发光二极管,开拓了该研究领域最新研究方向.文章对这些金刚石紫外发光器件研究的最新进展进行了评述.

关键词 金刚石,紫外发光器件,异质外延,发光二极管

Research and development of diamond ultraviolet light emitters

GUO Jiang[†] ZHAO Xiao-Feng

(Department of Information Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract Blue and ultraviolet lasers have numerous applications in optoelectronic devices and data storage. Diamond may be the ideal semiconductor material for ultraviolet light emission, especially as diamond devices can be used in high-temperature, high-pressure, chemically harsh and high-radiation-flux environments. Diamond ultraviolet light emitting diodes (LEDs) producing strong ultraviolet emission have been made by homoepitaxial and heteroepitaxial film growth in the laboratory. Recently, the combination of diamond with other semiconductor materials has opened up a new direction in this research field. We review the latest research and development of diamond ultraviolet LEDs.

Key words diamond, ultraviolet light emitter, heteroepitaxy, light-emitting diode

1 引言

在光电子技术、信息技术、光学精密测量、航空航天以及国防工业等高新技术领域中,蓝光或紫外激光在光电子学和光储存方面有广阔的应用,一直是国际上关注的前沿领域.近年来,ZnSe 和 InGaN 作为激活层的绿-蓝激光二极管的研究取得了巨大的进步^[1-2],已有商品上市.据保守的估计,最近几年内仅 GaN 的光电子器件销售额可达 13 亿美元^[3].然而为了实现发射紫外光,需要更大的禁带宽度半导体材料.最近有人用 ZnO 材料作成激光器,在室温下发射出了波长为 385nm 的紫外光^[4].ZnO 是一种宽带隙半导体,它的禁带宽度为 3.73eV.在宽带

隙半导体材料中,室温下达到低阈值的有效的紫外光辐射过程,必须是激子复合过程.为此在室温下激子的结合能要大于室温下的热能(26meV).室温下 ZnSe, GaN 和 ZnO 的激子的结合能分别为 22meV, 25meV 和 60meV.金刚石的带隙为 5.47eV,自由激子结合能为 80meV.比较而言,金刚石是最好的半导体紫外发光材料.

此外,金刚石和具有同样结构的硅和锗一样,掺杂后是优良的半导体材料,具有优异的物理和化学性能.突出表现为具有击穿场强和电阻率高、电子饱和度和大、载流子迁移率高和介电常数低等优点.这些

* 重庆市科委科技项目(批准号:7931)

2004-02-18 收到初稿 2004-04-08 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: guo-jiang-li@163.com

性质使得用金刚石制成的电子器件和微波器件在反应时间、抗辐射、使用寿命等方面的性能远远优于其他半导体材料。因此,用金刚石制成的半导体器件将首先在那些硅或砷化镓等半导体无法应用的场合发挥作用,如高温、高电压、高功率、强辐射和强腐蚀环境等。这些优点进一步表明,金刚石作为新型发光材料的诱人前景^[5-8]。

目前对金刚石紫外发光器件的研究已取得了一些可喜的进展,已研制出了天然金刚石(111)面上同质外延的金刚石紫外发光二极管^[9-11]、硼掺杂的Si(100)面上异质外延金刚石紫外发光二极管^[12]、以及金刚石与其他宽带半导体所形成的异质结紫外发光二极管^[13,14]等。本文叙述了金刚石紫外发光器件的最新研究进展以及该领域的最新研究方向。

2 同质外延金刚石紫外发光二极管

近十年来,由于各种金刚石膜的生长技术日臻完善,掺杂的方法也不断进步和提高,使得用CVD等各种方法生长的金刚石膜的电学性质得到了稳步提高^[15]。已经能生产出室温下电子迁移率达 $250\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的P型金刚石膜;空穴迁移率达 $300\text{cm}^2/\text{Vs}$,甚至更高的N型金刚石膜(如Kobe Steel宣称同质外延膜空穴迁移率达 $1400\text{cm}^2/\text{Vs}$ ^[16])。所以人们预计现在金刚石膜在光电子学中的应用研究将可能主要集中于构成固态的器件^[9](如金刚石发光二极管、金刚石PN结等)。

2001年,Koizumi等人成功地研制出同质外延金刚石紫外发光二极管。他们在天然金刚石(111)面上同质外延生长磷掺杂的P型和硼掺杂的N型金刚石层,形成金刚石PN结二极管^[9]。在20V的正向偏压下和室温时,观察到了很强的峰值波长为 235nm (5.27eV)的紫外光发射,比GaN的紫外光发射的能量 3.47eV (357nm)高。高的能量、短的波长意味着大容量的数字和信息储存,这对未来金刚石膜在光电器件中的应用是一个重要的里程碑。

研制金刚石二极管的基本步骤为(1)清洁机械抛光的有高导电性能的硼掺杂单晶金刚石衬底表面(2)生长硼掺杂金刚石层(3)清洁样品(4)生长磷掺杂金刚石层(5)清洁样品(6)形成两生长层的欧姆电极。清洁过程使用 HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 混合液(比例1:3:4),在 200°C 的温度下处理30min。生长的硼和磷掺杂金刚石膜,采用独立的微波等离子增强CVD系统分别单独生长。硼酸三甲脂

和磷烷分别作为气体杂质源。

所研制的金刚石PN结二极管电流电压关系,展示了明显的二极管整流特性。当所加正、反向电压为 $\pm 10\text{V}$ 时,整流率大约为5个数量级。当正向电流超过 0.1mA 时可观察到蓝紫色的可见光发射,因为PN结和光发射区位于电极之下,且驱动电压垂直加于样品表面,所以光发射产生于电极周围。当正向电流增加时可观察到紫外光发射,发射谱如图1所示。图中光发射曲线A,B,C对应的正向电流和电压分别为 20V (1mA)、 21V (5mA)、 28V (10mA)。当正向电流超过 5mA 时,观察到紫外光发射区中心波长 235nm (5.27eV)处有一尖锐的发射峰(是自由激子的复合辐射),发射光谱中可同时观察到带宽很大的可见光发射(是金刚石A带发射所产生),自由激子发射峰与A带发射的强度之比为1:7。所以,要获得发射单色紫外光的金刚石发光二极管(LED),需要抑制可见光区A带的发射。对A带的发射,有人认^[9]与硼掺杂层中的杂质和缺陷有关,也有人认为^[10],可见光区的辐射产生于同质外延膜生长时产生的异常粒子的发射。不管怎样,均需进一步提高金刚石膜的完美性,才能有效地抑制可见光区的A带发射。这是需要进一步研究完善的工作。

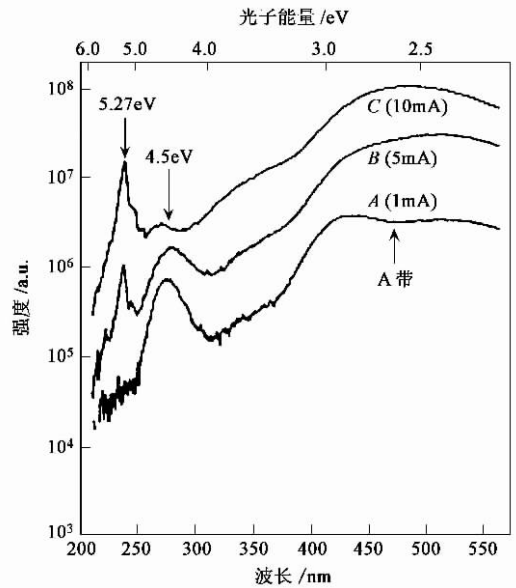


图1 金刚石PN结在正向电流(A)1mA(B)5mA(C)10mA时的发射光谱

3 异质外延金刚石紫外发光二极管

最近王万录等人报告了异质外延金刚石紫外发

光二极管. 与 Koizumi 等人方法不同的是, 他们是在硼掺杂的 Si(100) 衬底上用微波等离子化学气相沉积法, 异质外延金刚石膜, 形成 PN 结^[12]. 首先将经超声波清洗及化学刻蚀等预处理后的 Si 衬底置于反应室, 用氢等离子处理 20min 后将 CH₄ 通入反应系统, CH₄: H₂ 近似为 2%, 总工作气压为 1.8 × 10³ Pa, 流速为 5 cm³/s, 微波功率和频率分别是 800W 和 2.45GHz, 衬底温度设置为 850℃, 在 -200V 偏压下核化, 核化过程持续 20min. 关掉偏压, 衬底温度维持在 720℃, CH₄ 浓度减到 1%, 其他条件与核化阶段相同, 开始生长阶段. 硼掺杂和磷掺杂层分别用硼酸三甲酯和磷烷作为杂质气体源形成. 最终研制的金刚石二极管结构如图 2 所示.

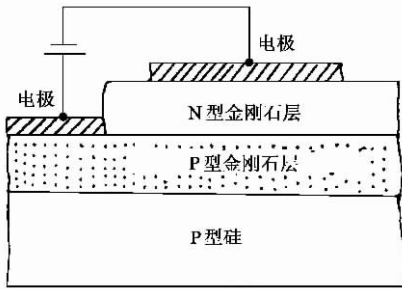


图 2 二极管结构示意图

该二极管在不同正向电流时的发射光谱如图 3. 当正向电流超过 6.5mA 时, 室温下可观察到紫外光区位于波长 235nm 的尖锐的光发射峰, 其紫外光发射强度随正向电流增加而增大. 在光发射谱中, 同时可见宽频带的可见光区的光发射. 进一步的工作是减少异质外延金刚石膜中的缺陷浓度和其他杂质浓度, 抑制可见光区的光发射, 获得发射单色紫外光的金刚石发光二极管.

4 金刚石与其他半导体材料复合形成的紫外发光器件

由于到目前为止, 在各种金刚石膜的制备中, 获得高质量的自然界中不存在的 N 型金刚石半导体膜工艺要求较高, 尽管目前已有一些进展, 但重复生产的性能还不稳定, 这在一定程度上阻碍了金刚石材料在光电器件中的应用. 而相反的掺杂情况存在于另一类宽带隙半导体材料 AlN ($E_g = 6.2\text{eV}$) 中, AlN 与 GaN 是属于同一家族的氮化合物, GaN 已广为人知, 它已导致了大量的高效蓝、绿色发光二极管和相应波长的半导体激光器的生产. 而 AlN 从带隙

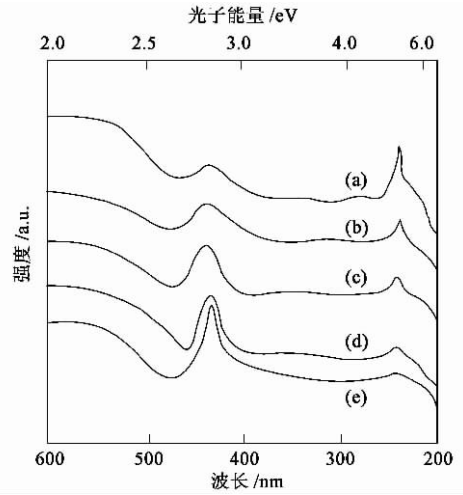


图 3 不同正向电流时的光发射谱

(a) 9mA (b) 8mA (c) 7mA (d) 6.5mA (e) 5mA

看, 也是理想的紫外光电装置半导体材料, 却未能发挥作用, 关键在于 P 型掺杂的 AlN 到目前为止还没有成功获得(高质量的 Si 掺杂 N 型 AlN 半导体已能很好地制备). 面对这样的情况, 德国科学家 Nobel 等尝试将 P 型金刚石和 N 型 AlN 两种宽带隙半导体集成到同一器件中, 2003 年成功地获得了第一个异质结双极 PN 结二极管^[13].

当然集成这两种结构不相似的物质并不容易, 因为氮化铝是纤锌矿结构, 而金刚石是立方体组织. 德国科学家采用等离子诱导分子束外延技术 (PIMBE) 使两者成功的结合. 通过在掺硼 P 型金刚石(100) 衬底上用等离子体诱导分子束外延技术外延生长 Si 掺杂的 N 型 AlN, 研制了 2mm × 2mm 的 PN 结二极管. 首先在 160℃ 的 (CrO₃ + H₂SO₄) 溶液中清洗衬底 30min, 然后在氮气中干燥. 生长 Si 掺杂的 AlN 过程保持衬底温度 815℃, 生长速率 0.18 μm/h. Si 在掺杂膜中的浓度约为 10¹⁹ cm⁻³, 金刚石中硼的浓度约为 10¹⁷ cm⁻³. 该二极管显示了很好的整流特性. 当给二极管加上 123V 的正向电压 (正向电流 1 mA) 时, 在室温下用双光栅单色仪和光电倍增管测得场致辐射光谱如图 4 所示.

由图 4 可见, 该二极管激发了峰值在 442nm (2.8eV) 的明亮的蓝光和峰值在 258 nm (4.8eV) 的紫外光, 两者发光强度之比为 100:1. 紫外光发射估计产生于 AlN 中的 Si 施主和金刚石中的硼受体之间的复合辐射 ($\Delta E = 4.9\text{eV}$). 图 5 中的插图显示了从 2 × 2mm² 二极管样品装置中产生的明亮的光发射, 由于金刚石的折射系数大, 故光主要从样品的边缘发出.

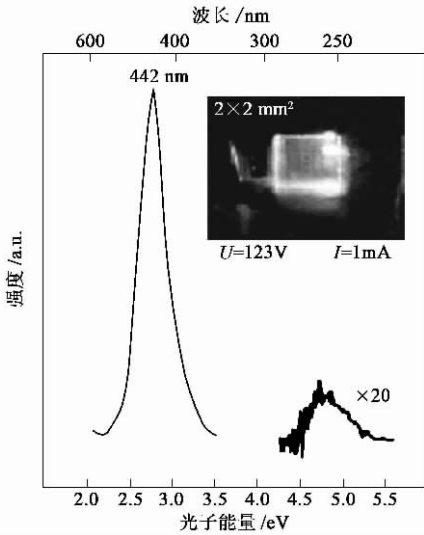


图4 氮化铝/金刚石PN异质结在正向偏压123V(正向电流1mA)时场致发光发射谱(插图展示了LED发射的蓝光,电流仅通过AlN顶层和金刚石底层的小电极注入)

除了AlN外,科学家们也尝试用其他宽带半导体材料与金刚石结合构成光电半导体器件,目前也取得了一些进展.2003年,我国吉林大学报道了ZnO/金刚石异质结透明二极管的研制首次获得成功.二极管的结构及制备过程如图5所示.该二极管显示了好的整流特性,但其他特性有待进一步提高^[14].

尽管这些金刚石与其他半导体材料复合形成的发光二极管并不完备,但这些新的尝试给我们展示了一条金刚石紫外发光器件研制的新的途径,且它的成功制备为我们指出了一个新的发展方向.

5 讨论

综上所述,目前在实验上研制的金刚石紫外发光二极管,其结构和性能并不完备.相对而言,用同质外延的方法制备的金刚石紫外发光二极管,金刚石的成膜质量较好,载流子迁移率较高,二极管的紫外发光强度相对较大,但同质外延必须使用单晶金刚石作衬底,制作成本高,不适宜大规模生产.而用异质外延的方法制备时,衬底可使用低廉材料(如前述的硼掺杂的Si),制作简单,可极大地降低成本,但目前异质外延生长的金刚石膜质量不及同质外延,载流子迁移率也不够高,需进一步提高和发展金刚石薄膜异质外延的生长技术,以提高成膜质量.而用金刚石与其他半导体复合材料构成紫外发光二

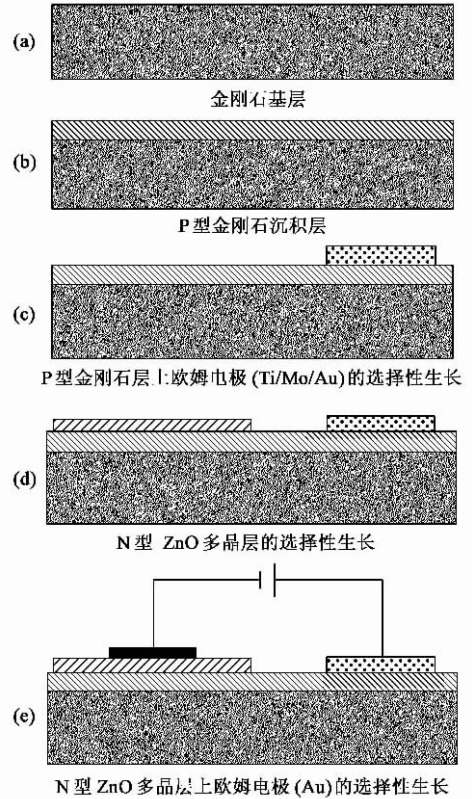


图5 透明薄膜二极管的结构(金刚石和ZnO分别作为P型和N型半导体材料,Ti/Mo/Au和Au是半导体层的电极)

极管的方法,是鉴于制备N型掺杂金刚石膜的困难和重复制备性能不稳定的情况,人们提出的一种全新的尝试,由于这种方法是将不同结构、不相匹配的两种材料集成到一起形成异质结,容易产生缺陷、界面态等对紫外发光不利的因素,这是需要进一步研究完善的集成技术,相信随着集成技术的提高,这应该是一个很有发展前景的方向.可以预计不久的将来,金刚石紫外发光器件的研制将会获得较大的发展.

参考文献

[1] Adachi C, Tsutsui T, Saito S. Appl. Phys. Lett., 1989, 55: 1489
 [2] Hosokawa C, Higashi H, Nakamura H. Appl. Phys. Lett., 1995, 67: 3853
 [3] Blue Lasers: Lighting Up New Markets in Displays, Optical Storage Medical Devices, and More, Report D219, Technical Insights. New York: Frost & Sullivan, 2000
 [4] Huane M H, Mao S, Feick H *et al.* Science, 2001, 292: 1897
 [5] Klein C A. Diamond Relat. Mater., 1993, 2: 1024

[6] Wang B B , Wang W L , Liao K J *et al.* Phys. Rev. B 2001 63 (8) 85412-1

[7] Wang W L , Liao K J , Gao J Y *et al.* Thin Solid Films , 1991 , 215 :174

[8] Kong C Y , Wang W L , Liao K J *et al.* J. Appl. Phys. , 91 (5) 3044

[9] Koizumi S , Watanabe K , Hasegawa M *et al.* Diamond Relat. Mater. , 2002 , 11 :307 ; Zhang Z G , Wang W L , Liao K J. Thin Solid Films , 1995 , 269 :108

[10] 王春蕾 , 入江正文 , 伊藤利道. 功能材料与器件学报 , 2001 , 7 :281 [Wang C L , Irie M , Ito T. Journal of Functional Materials and Devices , 2001 , 7 :281 (in Chinese)]

[11] Koizumi S , Watanabe K , Hasegawa M *et al.* Science , 2001 , 292 :1899

[12] Wang W L , Liao K J , Cai C Z *et al.* Diamond Relat. Mater. , 2003 , 12 :1385

[13] Nebel C E , Miskys C R , Garrido J A *et al.* Diamond Relat. Mater. , 2003 , 12 :1873

[14] Wang C X , Yang G W , Zhang T C *et al.* Diamond Relat. Mater. , 2003 , 12 :1548

[15] 王万录 , 廖克俊 , 方亮. 真空电子学报 , 2001 , 5 :29 [Wang W L , Liao K J , Fang L. Vacuum Electronics , 2001 , 5 :29 (in Chinese)] ; 廖克俊 , 王万录 , 张振刚等. 科学通报 , 1996 , 10 :1771 [Liao K J , Wang W L , Zhang Z G *et al.* Chinese Science Bulletin , 1996 , 10 :1771 (in Chinese)]

[16] John P. Science 2001 , 292 :1847

· 物理新闻和动态 ·

硅基激光器已研制成功

为了在将来实现光电集成一体化,发展出能够实现受激发射的硅基器件结构是必不可少的.不幸的是,硅的非直接带隙结构使它不可能单独作为受激发射的有源介质.在过去已经采取很多种方案来解决这个问题,像使用硅纳米晶、Si/SiO₂超晶格、多孔硅以及掺铟硅等等,并取得了很大的进展,而且已经报道制备出高效率的带边发射硅发光二极管(LED).然而,一直没有达到通过电注入实现光增益和受激发射的目标.

众所周知,如果硅中的载流子被限制在一个足够小的区域内,根据海森伯测不准原理,波函数将在动量空间中展开,导致硅的导带和价带边的波函数部分交叠,从而满足光学跃迁的要求.最近,中国台湾中央研究院的蔡振水教授领导的研究小组,报道了他们研究出世界上第一只电注入的硅基激光器的研究成果,他们通过使用局域化结构实现载流子的空间限制,导致了受激发射的增强.具体实验方案为采用旋涂掺杂剂(spⁱⁿ-on dopant, SOD)和SiO₂纳米颗粒,实现非均匀扩散,以形成带有载流子局域化结构的PN结.4—20 nm的SiO₂纳米颗粒和硼旋涂掺杂剂混合提供非均匀掺杂源,这两种混合物沉积在电阻率为5 Ω·cm的N型硅片上,然后采用热扩散在硅片表面下形成一个硼重掺的P⁺型层阵列.在硅片上下表面淀积1 mm²大小的钨电极,以形成基本的发光二极管结构.SiO₂纳米颗粒作为催化剂,促进了硼硅化物的分解,形成硼团簇和对硼扩散起到部分阻碍作用的SiO₂,导致了硼掺杂剂的非均匀分布和在硼重掺P⁺型区载流子局域化结构的形成.接着制备出带有电极和不同沟道宽度的脊形波导结构.脊形波导提供一个弱的折射率导引结构,限制横向光场;在波导区之外的旋涂玻璃隔离层,可限制横向上的注入电流,有利于形成光场的增益导引效应.

对长度在1 mm、沟道宽度在30 μm的脊形波导,在连续激发的条件下,二极管的光功率(输出功率从脊形波导的一个端面测量)随着注入电流的增加而呈超线性增加.当注入电流小于315 mA时,器件的外量子效率为0.00044%;当注入电流大于315 mA时,外量子效率为0.013%,增加了30倍.在200 mA的注入电流时,发射光谱来自于自发辐射,主峰在1150 nm,来自于横光学声子辅助的辐射复合,在400 mA时,受激发射开始产生,在大于1150 nm的主峰的长波长区域有几个尖峰,比1150 nm主峰低大约47 ± 1 meV,来自于双声子(横光学声子和纵声学声子)的非直接跃迁;当注入电流大约为600 mA时,自发辐射光谱受到完全抑制,两个非常强而又尖锐的、半高宽仅为3 nm的尖峰出现(1214和1217 nm),其中3 nm的峰位差别来自于自由激子和束缚于硼掺杂剂的激子的3.8 meV的能量差别.

(中国科学院半导体研究所 张建国 编译自 Applied Physics Letters , 2004 , 84 :2163)