金刚石薄膜的紫外区电致发光*

张兵临 王小平 何金田 刘大军 王建恩

(郑州大学物理系及河南省基础及应用科学研究所, 郑州 450052)

Howard R. Shanks

(Microelectronics Research Center, Iowa State University, Ames, IA 50010, USA)

关键词 金刚石薄膜 非晶金刚石薄膜 电致发光

金刚石薄膜在光谱蓝区的电致发光已有过一些研究工作^[1~3]。然而迄今为止, 金刚石薄膜在紫外光谱区的电致发光现象尚未见有报道。我们采用了非晶金刚石薄膜——本征金刚石薄膜——掺杂金刚石薄膜3层结构, 制备了电致发光器件。观察到在近紫外光谱区 380 nm 处有一发光主峰。

为了提高金刚石薄膜的成核密度, 改善薄膜的均匀性, 我们采用脉冲激光沉积技术首先在硅衬底上沉积一层非晶金刚石薄膜。非晶金刚石薄膜脉冲激光沉积的实验装置已在文献[4]中有过详细描述。采用波长 355 nm, 重复频率 5 Hz 的 Q 开关 3 次谐波 YAG 激光器, 激光功率密度为 $3.5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 。沉积时间 5 min, 获得的非晶金刚石薄膜厚度为 0.15 μm , 电阻率为 $1.33 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。为了提高电致发光器件的击穿电压, 再利用微波 CVD 系统在非晶金刚石薄膜表面沉积一层较厚的本征金刚石薄膜^[1]。沉积条件为: 氢气流量 99.0 sccm, 甲烷流量 1.0 sccm, 气压 $35 \times 133.32 \text{ Pa}$, 衬底温度 950 $^\circ\text{C}$, 沉积时间 12.5 h, 膜厚约为 4.4 μm 。为了在本征金刚石薄膜表面沉积一层掺杂金刚石薄膜, 采用了固态硼源掺杂方法。将 0.6 mg 的固态 B_2O_3 放入反应室等离子体区内, 经过 5 h 沉积, 获得厚度为 1.75 μm 的掺杂金刚石薄膜。采用掺杂金刚石薄膜的主要目的在于提高电致发光过程中的初始电子和过热电子数目。因为金刚石薄膜的禁带宽度较宽, 约为 5.5 eV。靠外场激发, 使电子由价带跃迁到导带而充当发光过程中的初始电子和过热电子较为困难。当掺入硼杂质后, 形成的受主杂质能级距价带顶很近, 仅有 0.35 eV。因此受主硼杂质极易从价带俘获电子, 在外场激发下失去的俘获电子便可成为电致发光过程中必须的初始电子和过热电子。金刚石薄膜质量由 Raman 光谱和 X 射线衍射谱(XRD)来判定。Raman 光谱显示了金刚石薄膜在 1332 cm^{-1} 处的特征峰。XRD 表明金刚石薄膜的晶体择优趋向为 (111) 和 (220) 晶面(见图 1)。

金刚石薄膜电致发光器件的基本结构和我们在文献[1]中描述的相同, 属于无衬底结构。激发电源为电压可调, 频率可调的交变电源。采用光栅单色仪和光子计数器测量了发光光谱特性, 示于图 2。从图 2 可以看出, 在光谱蓝紫区及近紫外区有 3 个光谱峰, 分别位于 430 nm,

1995-07-05 收稿, 1995-09-30 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

图1 金刚石薄膜X射线衍射图

图2 金刚石薄膜电致发光光谱特性

400 nm 及 380 nm 处。最强峰为近紫外区的 380 nm。430 nm 发光峰正是通常所说的金刚石的光谱“A带”，其发光机制是施主——受主对复合发光^[1]。所观察到的紫外区的2个较强的发光主峰，我们认为，可能来自于间隙氮原子分立发光中心。因为金刚石薄膜气相沉积过程是在低真空状态下进行的，因此空气中的氮气分子将不可避免地残存于反应室内。在等离子体区氮分子离解为原子或离子以填隙形式存在于非晶金刚石与本征金刚石界面、本征金刚石与掺杂金刚石界面，以及晶粒间隙，从而形成了氮原子分立发光中心，其中 400 nm 光谱峰值正好和孤立氮原子在紫外区的 399.5 nm 光谱线相对应，相应于氮原子从 $5p(1/2, 3/2)$ 态到 $3(1/2, 3/2)$ 态的跃迁。而 380 nm 光谱峰和孤立氮原子的 383.0 nm 光谱线相当，相应于氮原子从 $3p(1/2, 3/2)$ 态到 $3(1/2, 3/2)$ 态的跃迁。

图3给出了发光强度与激发电压之间的依赖关系，电源频率为 3.3 kHz。从图3可以明显看出，和通常电致发光器件电压与发光强度之间的依赖关系不同，该器件的激发电压在 250 V 左右呈现出最佳值，即发光强度最大。这一奇异现象，我们归因于过热电子在这一激发电压下所具有的能量正好和间隙氮原子分立发光中心发生能量共振转移，实现了分立发光中心的

最有效激发,从而导致最大发光强度.

图3 金刚石薄膜电致发光强度与激发电压关系

结论:在非晶金刚石薄膜——本征金刚石薄膜——掺杂金刚石薄膜3层结构的电致发光器件中,观察到电致发光的3个光谱峰,分别位于380 nm, 400 nm及430 nm. 主峰在紫外区,归因于间隙氮原子分立发光中心. 激发电压的最佳值显示了过热电子和间隙氮原子之间的共振能量转移.

参 考 文 献

- 1 Zhang Binglin, Shen Shupo, Wang Jianen *et al.* Blue-green electroluminescence of free-standing diamond thin films. *Chin Phys Lett*, 1994, 11(4): 235~238
- 2 Taniguchi Yasushi, Hirabayashi Keiji, Ikoma Keiko *et al.* Blue electroluminescence of thin film diamond made by the hot-filament method. *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28: L1 848~1 850
- 3 Kadano M, Hayash S, Hirose N *et al.* *Mat Res Soc Symp Proc*, 1990, 162: 359~361
- 4 毕兆琪,张兵临,李运钧等. 氮化硼薄膜的脉冲激光沉积. *中国激光*, 1995, 22(1): 65~68