

## 微小尺寸立方氮化硼晶体蓝紫光发射光谱的测量与分析

刘海波<sup>1</sup>, 贾刚<sup>1\*</sup>, 徐仲晖<sup>2</sup>, 孟庆巨<sup>1</sup>, 孙晓冰<sup>3</sup>

1. 吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012
2. 黑龙江大学电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 850010
3. 长春理工大学光电信息技术学院, 吉林 长春 130012

**摘要** 对于微小尺寸的 N 型宽禁带立方氮化硼(CBN)半导体晶体, 在施加恒稳电场的情况下, 观察到电致发光现象。通过置 CBN 单晶样品于光栅单色仪抛物面反射镜焦点的方法, 对于 CBN 的蓝紫光辐射获得了测试系统的最大入射光通量和理想的信噪比。在 350~450 nm 波长范围内, CBN 加上  $4.7 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  恒稳电场条件下, 测量出立方氮化硼的蓝紫光发射光谱。同时, 结合基于第一性原理的 GGA 方法计算出的立方氮化硼能带结构和电子态密度, 以及测量得到的非线性  $j-E$  关系和电击穿特性, 讨论了发光机理。提出了在雪崩击穿前的缺陷偶极子极化和击穿后, 产生大量的激发态电子, 电子在  $\Gamma$  能谷和 X 能谷间迁移的发光机制。

**关键词** 立方氮化硼单晶; 蓝紫光辐射; 能谷; 梯度修正局域密度近似(GGA)

**中图分类号**: TN304.2    **文献标识码**: A    **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)03-0595-04

### 引言

立方氮化硼(cubic boron nitride, CBN)是继美国 Co 于 1954 年开发出人造金刚石之后, 由该公司的 Wentorf<sup>[1]</sup>以金属镁为催化剂, 采用高温高压(HTHP)法合成出的闪锌矿结构人工合成晶体。在过去几十年, 因其对于铁族金属及合金的高效加工得到迅速发展<sup>[2-4]</sup>。CBN 除具有优异的物理、化学特性外<sup>[5]</sup>, 也是一种宽禁带半导体材料<sup>[6, 7]</sup>, 禁带宽度的理论计算值偏差较大, X 射线的线性 MTO 方法和紫外吸收光谱等实验的结果表明  $E_g = 6.1 \sim 6.4 \text{ eV}$ <sup>[8, 9]</sup>。通过掺入杂质, 可以得到 P 型或 N 型半导体材料<sup>[10, 11]</sup>, 对于未经掺杂的 CBN 材料, 因缺陷而表现出 N 型导电特性。立方氮化硼作为宽禁带半导体, 在光电子学和高温微电子器件方面有良好的应用前景。但是由于制备尺寸较大的高质量单晶十分困难, 立方氮化硼的半导体和光学性质没有被很好的研究过, 相关的报道较少。

Mishima 等<sup>[12]</sup>在高压下得到了 CBN 晶体 P-N 结紫外发射二极管。显微镜观察和光谱研究显示发射是发生在 P-N 结正向偏置的情况下的结区域附近, 光谱的范围是从 215

nm 到红光, 在紫外区有几个峰值。Taniguchi 等<sup>[13]</sup>研究了高压下生长的 CBN 晶体自组 P-N 结的紫外光发射。所生长的 Be 掺杂 CBN 单晶发射的紫外光的波长为 250 nm。CBN 晶体中, 有一个蓝色的 Be 富余区和琥珀色的边界, 当直流电流通过这个边界时, 很清楚地观察到了紫外光发射。Taniguchi 认为这是沿着生长区的自组 P-N 结的紫外光发射。Dou<sup>[14]</sup>等报道了 CBN 的电致发光现象和负阻效应。观察到在电场作用下的蓝紫光辐射。Shishonok 等<sup>[15]</sup>在 CBN 掺入 3 价钆和 3 价铈。在 244 和 325 nm 激光激发下, 从钆和铈掺杂立方氮化硼中发出强烈的紫外线发光。在 244 nm 的激发谱的钆掺杂陶瓷及多晶样品的显著特点是在 315.4 nm 处有相对比较明显的发射峰值, 这是钆离子在  $^8S_{7/2} - ^6P_{7/2}$  的电子跃迁造成的。从铈掺杂立方氮化硼中观察到一种很强烈的光亮点是由在 390 和 290 nm 处两个结构阶峰值产生的蓝色光致发光, 这归咎于立方氮化硼 3 价铈离子的电子跃迁和晶格振动。本文针对未经掺杂的微小尺寸立方氮化硼单晶, 设计了样品测量电极结构和光栅单色测量系统, 通过电致发光的物理过程, 测量研究了紫外发光光谱, 结合  $j-E$  关系的测量对其能带结构结合 GGA 计算的结果进行了初步的讨论。

收稿日期: 2009-04-18, 修订日期: 2009-07-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(60176009)资助

作者简介: 刘海波, 1959 年生, 吉林大学电子科学与工程学院副教授

e-mail: liuhaibo209@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: jiagang@jlu.edu.cn

## 1 实验

实验装置原理如图 1, CBN 单晶体 ( $350 \times 90 \mu\text{m}^2$ ), 由探针压在透明导电玻璃 ITO 之上, 其位置刚好为光栅入射光抛

面反射镜的焦点 A 处, CBN 的发光立体角可达到  $70^\circ$ 。经过光栅分光的 CBN 发光在出射狭缝 B 点, 即光栅出射光焦点处成像, 经过石英透镜聚焦到紫外波段的光电倍增管 PMT, 测量结果如图 2 所示。

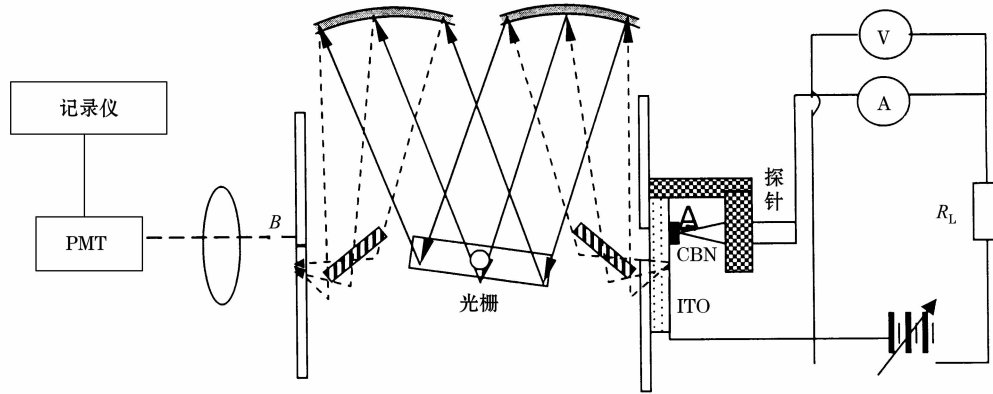


Fig. 1 The measuring system principle of UV light emitting spectrum of CBN

从图 2 中可以看到, 发光的波长为  $402.5 \text{ nm}$ 。根据公式

$$\lambda = 1.24/E(\mu\text{m}) \quad (1)$$

计算得到的带隙  $E = 3.0807 \text{ eV}$ 。

在本文的工作中, 较为详细地研究了 CBN 的  $j$ - $E$  关系, 如图 3 所示。

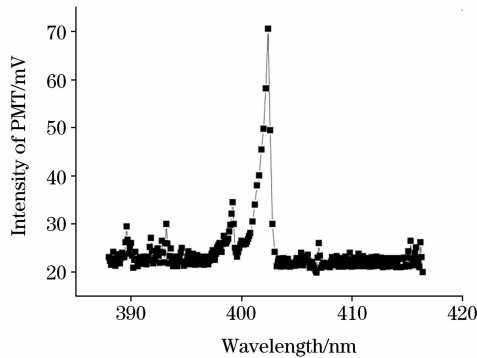


Fig. 2 The spectrum structure of blue-violet light emitting of CBN

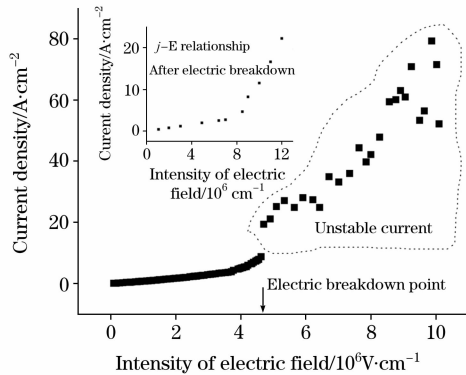


Fig. 3 The break-down and  $j$ - $E$  relationship of CBN

## 2 理论分析

以优化后的 CBN 原胞结构为模型, 采用 GGA 法首先计算了系统的总能量 (又称单点能, single point energy,  $E$ ), 然后在总能量计算结果的基础上进一步计算出了体系的能带 (energy band structure)、态密度 (density of states, DOS)。CBN 的能带图如图 4 所示。导带中能量最低的能谷为 X, 稍高的能谷为  $\Gamma$ , 两个能谷能量极小值之差为  $\delta E$ , 有效态密度为  $N_{\text{CX}}, N_{\text{CT}}$ , 有效质量和迁移率分别为  $m_{\text{X}}, m_{\text{T}}$  和  $\mu_{\text{X}}, \mu_{\text{T}}$ , 能谷中电子密度为  $n_{\text{X}}$  和  $n_{\text{T}}$ , 导带中总的电子密度为  $N$ , 外加电场强度设为  $E$ , 那么可以得到在  $300 \text{ K}$  时:  $E_{\text{g}} \approx 6.3 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{T}} \approx 9.4 \text{ eV}$ ,  $\delta E \approx 3.1 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{L}} > 12 \text{ eV}$ 。根据 (1) 式计算得到的  $E = 3.0807 \text{ eV}$ ,  $\delta E > E$ , 其原因是一部分能量以声子的形式作用给了晶格, 声子的能量约为  $0.01 \text{ eV}$ 。

在单位体积单位时间内, 电子由高能谷自发跃迁回低能谷并发射光子的速率为  $R$ , 应该与  $N$  和  $n_{\text{T}}$  成正比, 与  $n_{\text{X}}$  成反比, 引入比例常数后, 有

$$R = r(T)N \frac{n_{\text{T}}}{n_{\text{X}}} = r(T)N \frac{N - n_{\text{X}}}{n_{\text{X}}} \quad (2)$$

其中  $r$  是与温度有关的系数。同样, 在单位体积单位时间内, 由于电场的作用电子从低能谷转移到高能谷的速率  $G$ , 应该与  $N$  和  $n_{\text{X}}$  成正比, 与  $n_{\text{T}}$  成反比, 引入的比例常数应与电场强度  $E$  有关, 于是有

$$G = g(E, T)N \frac{n_{\text{X}}}{n_{\text{T}}} \quad (3)$$

达到平衡时  $R = G$ , 那么可得

$$n_{\text{X}} = \frac{\sqrt{rg} - rN}{g - r} \quad (4)$$

文献[15]的推导给出

$$\frac{r}{g} = \left( \frac{N_{CX}}{N_{Cr}} \right)^2 \exp(2\delta E/KT) \quad (5)$$

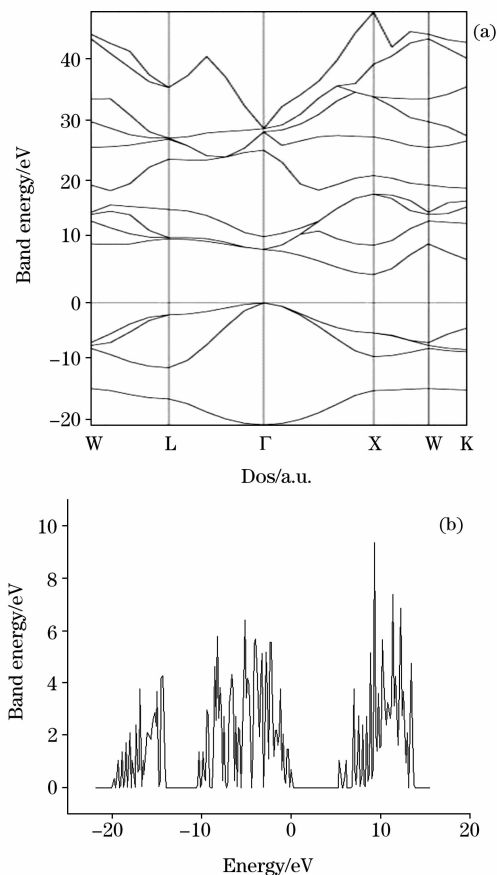


Fig. 4 The energy band structure calculated with GGA

(a): Energy band structure; (b): Density of states

目前还没有求得  $g(E, T)$  的函数形式, 但从定性分析来看,  $g$  应当随电场的增加而变大。

CBN 中缺陷的定向运动是属于高度定域的运动, 在其运动的过程中, 会形成新的偶极子而使导电性下降, 表现出

电流的不稳定。进一步增加电场, 则缺陷俘获的电子获得更高的能量。作定域运动的偶极子击穿后, 产生大量的电子, 这些电子具有较大的平均自由程, 在电场的作用下, 能量积累起来, 与晶格碰撞后可以产生离子和电子, 如此下去形成雪崩的效果, 电流剧增。

观察到, 偶极子击穿并不带来样品的毁坏, 进行这样的击穿后, 可以看到很强烈的 CBN 发光的现象。而且, 偶极子击穿后, 其电流电压的关系如图 4 中的子图, 电阻率变得很小, 在  $7 \times 10^2 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  的电场强度内, 满足良好的欧姆定律, 之后伴随发光电流急剧增加。

在 CBN 中的偶极子击穿前, 并接近击穿场强时, 虽然在强电场作用下  $n_r/n_x$  较大, 但总的传导电子浓度  $N$  较小, 所以这时能谷间的辐射复合发光较弱。随着电场的增强, 总的电子浓度  $N$  亦增大, 发光越来越强。在偶极子击穿的瞬间, 产生大量的电子。在强电场作用下, 多数电子处于高能谷, 电导率的迅速增加, 使得电场迅速减弱, 大量电子从高能谷转移到低能谷, 产生了很强的辐射复合发光。偶极子击穿后, 虽然总的电子浓度  $N$  仍然很大, 但  $n_r/n_x$  相对变小了, 所以这时的能谷间的辐射复合发光比偶极子击穿后的光辐射要弱。然而, 随着电流的增加, 电场减弱, 光辐射反而越来越强, 这是由于通过样品的电流迅速增加, 使得 CBN 产生大量的焦耳热, 辐射复合系数  $r(T)$  随着温度的增加而变大的关系表现了出来, 于是光辐射随着电流的增加而变强。

### 3 结 论

本文测量研究了具有蓝紫光特征的 CBN 发光光谱。光辐射波长为 402.5 nm, 声子能量约 0.01 eV。根据 GGA 法计算得到的能带, 讨论了电子在能谷间的迁移, 结合  $j-E$  关系的研究, 提出了缺陷偶极子击穿和雪崩击穿的击穿模型, 初步解释了 CBN 的发光现象。总之, 作为宽禁带半导体材料, CBN 具有广阔的应用前景, 本文仅作实验测量和理论初探。

### 参 考 文 献

- [1] Wentorf R F, Devries R C, Bundy F P. Science, 1980, 208: 837.
- [2] Vel L, Demazeau G. J. Mater. Sci. Eng., 1991, B10: 149.
- [3] Miyake S, Watanabe S, Murakawa M. Thin Solid Films, 2000, 1992: 262.
- [4] Hebig K H. Surf. Coat. Technol., 1995, 76-77: 540.
- [5] Rodriguez-Hernandez P, Gonzales-Diaz M, Munoz A. Phys. Rev. B, 1995, 51(20): 14705.
- [6] Ferhat M, Zaoui A, Certier M, et al. Physica B, 1998, 252: 229.
- [7] Chrenko R M. Ultraviolet and Infrared Spectra of Cubic Boron Nitride. Schenectady, New York: General Electric Research and Development Centre, 1974. 511.
- [8] Widmayer P, Boyen H, Ziemann P, et al. Phys. Rev. B, 1999, 59: 5233.
- [9] LIU Hai-bo, JIA Gang, CHEN Gang, et al(刘海波, 贾刚, 陈岗, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(7): 1573.
- [10] Wentorf R, Devries R, Bundy F. Science, 1980, 208: 873.
- [11] Mishima O, Yamaoka S, Fukunaga O. J. Appl. Phys., 1987, 61: 2822.
- [12] Mishima O, Tanaka J, Yamaoka S, et al. Science, 1987, 238(9): 181.
- [13] Taniguchi T, Teraji T, Koizumi S, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2002, 41(2A): 109.

[14] Dou Qing-ping, Ma Hai-tao, Jia Gang, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 154102.

[15] Shishonok E M, Leonchik S V, Steeds J M, et al. Diamond & Related Materials, 2007, 16: 1602.

## Measurement and Analysis of Blue-Violet Light Emitting Spectrum on Tiny Cubic Boron Nitride Crystal

LIU Hai-bo<sup>1</sup>, JIA Gang<sup>1\*</sup>, XU Zhong-hui<sup>2</sup>, MENG Qing-ju<sup>1</sup>, SUN Xiao-bing<sup>3</sup>

1. State Key Laboratory of Integrated Optical-electronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China
2. College of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin 850010, China
3. College of Optical and Electronical Information Technology, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130012, China

**Abstract** The electroluminescence effect can be observed by the micro N-type wide-gap CBN semiconductor crystal under the condition of static electric field. The micro N-type CBN crystal was fixed on the focus of the parabolic reflector of grating monochromator, and the maximum value of transmission ratio and the ideal signal-noise ratio can be obtained. Under the condition of static electric-field intensity ( $4.7 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), the blue-violet light-emitting spectrum of the CBN crystal was measured in the range from 350 to 450 nm. The construction of the CBN energy band, which was calculated with the First-principles method, the nonlinear relationship between current density and the electric-field intensity that was measured and the phenomenon of electrical break-down were considered together to enable us to discuss the luminescence mechanism. Finally, the authors came up with the luminescence mechanism concerning electron migration from  $\Gamma$  energy valley to  $X$  energy valley. The large number of excited electrons we talked about were generated by polarization and breakdown of defect dipole before avalanche breakdown occurred.

**Keywords** Cubic boron nitride crystal; Blue-violet light-emitting; Energy valley; Generalized gradient approximation(GGA)

(Received Apr. 18, 2009; accepted Jul. 22, 2009)

\* Corresponding author