

程中起了决定性的作用,因而界面偶极矩往往被忽略了.对于 Mg/Alq₃ 和 Au/Alq₃ 界面,因为 Alq₃ 有机层中没有载流子,不可能形成空间电荷区,所以界面的电荷转移发生在界面的附近而形成界面偶极层.界面偶极层影响金属/有机物界面电子注入特性的模型,可以用来解释近来一些最新的实验结果.实验发现,在 Al 和 Alq₃ 之间引入厚度约 0.5nm 的 LiF 或 MgO 薄层,电子注入到 Alq₃ 的效率会得以提高^[9].由于 LiF 和 MgO 都是极性较强的离子性晶体,因此每个 LiF 和 MgO 分子都相当于是一个电偶极子.将 LiF 和 MgO 引入 Alq₃/Al 界面,有可能在界面处形成排列整齐的偶极电荷层,并导致电子注入效率的提高.当然,所形成的电偶极矩的方向必须与正向偏压的电场方向相反.

在 Mg/Alq₃ 和 Au/Alq₃ 的界面研究中,我们认为,在 Mg/Alq₃ 和 Au/Alq₃ 存在着界面偶极层,正是由于界面偶极层的存在,可以较好地解释 Mg-Ag 电极有较高的电子注入效率,如果仅考虑功函数而不考虑界面的实际情况是无法解释一些实验结果的.在 Mg/Alq₃ 和 Au/

Alq₃ 界面存在界面偶极层,有可能在金属/有机物界面中是一种普遍存在的情形,因此更多地开展这方面的研究是十分必要的.

致谢 作者感谢博士生周翔为本文绘制了插图.

参 考 文 献

- [1] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987), 913.
- [2] K. Yamashita, Y. Yama, Matrubayashi, *J. Phys. Chem.*, **93**(1989), 5311.
- [3] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou et al., *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 528.
- [4] F. Cacialli, R. H. Friend, S. C. Moratti et al., *Synth. Met.*, **67**(1994), 157.
- [5] Y. Yang, E. Westerweel, C. Zhang et al., *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 694.
- [6] D. R. Baigen, N. C. Greenham, J. Gruener et al., *Synth. Met.*, **67**(1994), 3.
- [7] C. Carron, C. R. Acad., *Bulg. Sci.*, **258**(1964), 1458.
- [8] D. E. Eastman, *Phys. Rev. B*, **2**(1970), 1.
- [9] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 152.

掺铟硅的发光特性及机理^{*}

万 钧 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

摘 要 Si 中掺 Er 是利用 Er 离子的发光来制造 Si 基发光二极管的一条途径.文章对掺 Er 的一些基本物理特性,如铟在硅中的电子结构、电学特性以及光致发光和电致发光的机理等,根据目前研究的进展进行了综合介绍.

关键词 硅掺铟,发光二极管,半导体杂质工程

^{*} 国家自然科学基金资助项目

1998 - 08 - 24 收到初稿,1998 - 09 - 29 修回

THE CHARACTERISTICS AND MECHANISM OF LUMINESCENCE FROM Er DOPED Si

Wan Jun Wang Xun

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Erbium doped silicon is a promising Si - based light emitting material. Recent progress in the study of the fundamental physical characteristics of Er doped Si, such as the electronic structure, electrical properties and luminescence mechanism, are reviewed.

Key words Er doped Si, light emitting diode, semiconductor impurity engineering

1 引言

实现硅基光电集成一直是长期以来人们追求的理想。用硅或硅基材料已经可以制成各种无源的光电子器件,但是作为光电子集成的核心元件即硅基发光二极管的性能至今还没有达到实用要求。长期以来硅一直被认为是不能用来制作光源的,因为硅是一种间接能隙半导体,它的带间复合光效率很低,只有 10^{-7} 。近年来利用杂质工程和能带工程来改变硅基材料的发光特性,使得发光效率提高了好几个量级。特别是多孔硅的高效可见光发射,其光致发光的效率高达 10%,大大地激发起人们探索硅基发光材料的热情。实现硅基发光二极管不再被视为一种梦想。

在实现高效硅基发光的各种途径中,Si 中掺 Er 是比较有希望的一种。因为在 Er 离子 4f 电子两个最低的自旋轨道能级 $^4I_{13/2}$ - $^4I_{15/2}$ (第一激发态到基态) 的跃迁发出的光波长在 $1.54\mu\text{m}$ 附近,并且由于外壳层对 4f 的有效屏蔽,4f 电子与基质的相互作用很弱,由 4f 壳层内跃迁后发射光的波长对具体的基质依赖很小,并且峰宽很窄。由于波长 $1.54\mu\text{m}$ 范围正好对应于石英光纤吸收最小的窗口,因此,自从 Ennen 等^[1]报道了掺 Er 硅的光致发光(PL)以来,Si 中掺 Er 的研究很受重视。文献[2]综述了到 1995 年为止 Si 中掺 Er 发光的研究状况。近三年来,Si - Er 发光研究又取得一些进展。目

前已经证明了在同一块片子上将 Si (Er) - LED 和硅数字电路集成的可能性^[3],并制造了在室温工作的高效和高调制频率的发光二极管(LED)^[4]。

但是 Si (Er) - LED 要取得最终突破,还需要解决不少问题,除了在技术上还要增加 Si 中光学活性的 Er 浓度外,许多物理方面的问题必须澄清,如 Er 在 Si 中的原子构型、电子结构、光致发光和电致发光的机理等。本文试图从物理上对这些问题的研究现状作一概述。

2 Er 在 Si 中的原子构型

Er 在 Si 中有 3 种可能构型,它们分别是 Er 占据 Si 中四面体替代位置、四面体间隙位置和六角形间隙位置,分别标记为 T_s 、 T_i 和 H_i 。理论计算表明, T_i 构型具有最低的能量,是 Er 在 Si 中稳定的结构^[5,6]。Wahl 等的实验都支持 Er 在 Si 四面体间隙位置的构型^[7]。

单独的 Er 在 Si 中不是光学激活的,只有同时存在一些杂质原子(如氧)才能成为发光中心^[8]。当有氧时,Er 周围的原子构型会发生变化。在实验上,原子构型利用扩展 X 射线吸收精细结构^[9]、穆斯堡尔谱^[10]等进行确定。当有杂质氧时,在 Si 中每个 Er 周围有 6 个氧,类似于 Er_2O_3 结构。理论计算^[6]也表明,处于六角形间隙位置的 Er,周围有 6 个处于 Si 间隙位置的氧作为最近邻的构型,即 $H_i + O$ 的构型是最稳定的结构。

图 1 给出了 T_i 和 $H_i + O$ 这两种稳定构型的原子结构图. 在 T_i 中, Er - Si 的最近邻距离是 0.248nm, 在 $H_i + O$ 中, Er - O 近邻距离是 0.218nm, Er - Si 的距离是 0.260nm^[6].

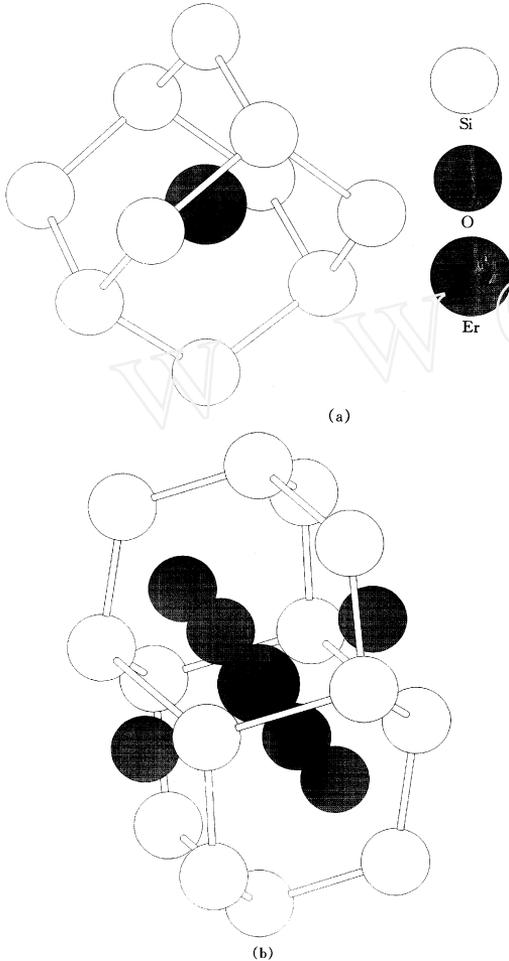


图 1 Er 在 Si 中的稳定原子构型的示意图
(a) T_i 构型; (b) $H_i + O$ 构型

3 Er 在 Si 中的电子态

Er 在 Si 中的电子态包含两重意思: 一是 Er 在 Si 中引入的能级; 二是掺入 Si 中以后, Er 本身的 4f 壳层能级的变化.

3.1 Er 在 Si 中的深能级

各种金属元素掺入硅后, 一般都会 Si 禁带中引入深能级, 有的还是多重能级, Si 中掺 Er 也不例外. 目前, Er 在 Si 中的能级状态并没

有弄得很清楚, 其原因是, 不同的掺 Er 方法可导致很不相同的结果, 其中有些测到的能级并不是 Er 产生的, 而怎样去辨认哪些能级与发光有关也不是很容易的.

Benton 等^[11]最早在离子注入 Er 的 Si 中测得 Er 引入的深能级是施主型. 后来 Efeoglu 等^[12]在分子束外延 (MBE) 生长的掺 Er 硅中, 利用电导与温度的关系, 测得一个深的受主能级, 但不能确定它是否是 Er 引起的. Libertino 等^[13]用深能级瞬态谱 (DL TS) 测量离子注入 Er 的硅中的深能级, 在没有共注入的氧时, 与 Er 有关的有 4 个能级分别位于导带底以下 0.51, 0.34, 0.26, 0.20eV 处. 当共注入氧后, 上述 4 个能级的浓度大大降低, 而有一个新的能级位于导带底以下 0.15eV 处. 这个能级被认为是 Er - O 络合物的能级, 并且导致 Er 的 PL 光谱的温度淬灭, 因为后者的激活能也是 0.15eV. Bagraev 等^[14]在掺 Er 的直拉法生长 Si (含氧量较高) 中, 发现的能级是受主型的, 位于导带底以下 0.4eV 处, 从这个能级到价带顶的跃迁能量正好是 0.81eV, 与 Er 发射的 1.54 μ m 波长相对应. Palmeshofer 等^[15]在离子注入 Er 和共注入 Er, O (S) 的硅中, 用霍尔效应测得只掺 Er 时, 形成的能级在导带底以下 8—14meV 和 60—100meV 处; 在有 O 或 S 共注入时, 能级向禁带深处移动. 最近, Cavallini 等^[16]在液相外延的 p 型直拉硅中, 用 DL TS 观察到一个空穴陷阱和两个电子陷阱, 分别位于 $E_v + 0.32eV$, $E_c - 0.39eV$, $E_c - 0.20eV$ 处 (E_v 和 E_c 分别为价带顶和导带底能量), 并认为它们都与 Er 中心有关, 并对 PL 有贡献.

从上述情况来看, 对 Er 在 Si 中的能级位置目前还没有一致的看法.

3.2 Si 中 Er 的 4f 电子结构

Er 原子的价电子组态为 $4f^{12}6s^2$. 对于 Si 中的 Er, 理论计算表明, 其 +3 价态比 +2 价态更稳定^[5], 即一个 4f 电子被提升到 5d 轨道上, 形成 $4f^{11}6s^25d^1$ 组态. 由 Hund 定则决定 $4f^{11}$ 的基态光谱项是 4I . 自旋 - 轨道相互作用将 4I 项分裂成 4 个多重态 ($J = 15/2, 13/2, 11/2, 9/2$).

从第一激发态 $^4I_{13/2}$ 到基态 $^4I_{15/2}$ 的能量间距为0.81eV左右,但是它们之间的电偶极跃迁是禁戒的(电四极矩和磁偶极矩跃迁几率更小),当Er掺入基质时,周围晶体场的作用将自旋-轨道多重态分裂成一系列Stark能级,这时选择定则可能被破坏,发生辐射跃迁,产生一系列丰富的谱线,谱线的个数和强度同发光中心所处的晶体场密切相关.当晶体场具有 T_d 对称性时,基态 $^4I_{15/2}$ 分裂成两个双重态 $6_1, 7_1$ 和3个四重态 8_1 ;第一激发态 $^4I_{13/2}$ 分裂成一个 6_2 ,两个 7_2 和两个 8_2 .当晶体场不具有立方对称性时,基态 $^4I_{15/2}$ 和第一激发态 $^4I_{13/2}$ 的 8 分裂成两个Kramer双重态^[17].上述过程见图2.

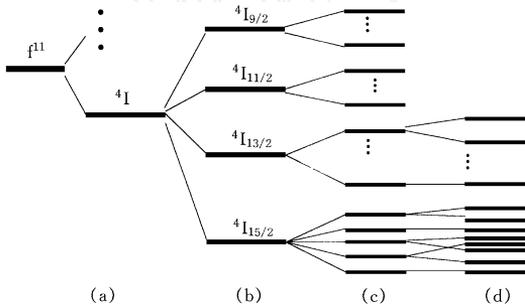


图2 4f能级的晶体场分裂

(a)电子-电子相互作用,基态项为 4I_1 ; (b)自旋-轨道相互作用,产生 $J=15/2, 13/2, 11/2, 9/2$ 多重态; (c) T_d 晶体场中的Stark能级,对 $^4I_{15/2}$ 的分裂,从上到下分别为 $8_1, 7_1, 8_2, 7_2$ 和 $6_1, 6_2$; (d)非立方对称性晶体场中的分裂

4 掺Er硅的发光机理

一般认为,掺Er硅的发光来源于Er离子的4f能级间的跃迁.在解释具体的发光机理时,必须说明Er离子在硅中的激发和退激发过程,并以此来解释实验现象.对机理的了解有助于从实验上来提高掺Er硅的发光效率,克服其温度淬灭和提高发光的调制频率.

4.1 发光的激发和退激发过程

先讨论激发过程.一般来说,Er离子被激发可以有光子激发和电子激发两种可能性.光子激发是入射光子直接将Er的4f基态能级上的电子激发到较高的能级上去,但是,由于

Er^{3+} 的光吸收截面非常小,只有 $10^{-20}cm^2$ ^[18],所以对有效的光致发光和电致发光(EL)来说,光子激发不是主要的.

电子激发又称载流子中介激发.它可以有两种方式,如图3(a)和(b)所示.图3(a)是激子复合激发,在掺Er硅的PL和p-n结正向偏压作用下的EL都属于这一种机理.其过程为:由光照或由p-n结电注入在Si中产生电子空穴对,然后通过受陷于一个与Er相关的位于禁带中的能级而成为束缚激子,激子复合后产生能量(图中过程1),此能量从半导体转移到Er的4f壳层(过程2),使4f电子从 $^4I_{15/2}$ 基态激发到第一激发态 $^4I_{13/2}$ (过程3)^[3].另一种电子激发过程称为载流子碰撞激发,如图3(b)所示.它发生在p-n结反向偏压下的EL中^[4].p-n结势垒区中的载流子受到强电场的作用而加速成为热载流子,处于导带内高能量状态上,当它的动能大于0.81eV时,就有可能通过与晶格碰撞而失去能量(过程1),这部分能量转移给Er(过程2),激发其4f电子(过程3).

对于上述两种激发过程来说,电子空穴复

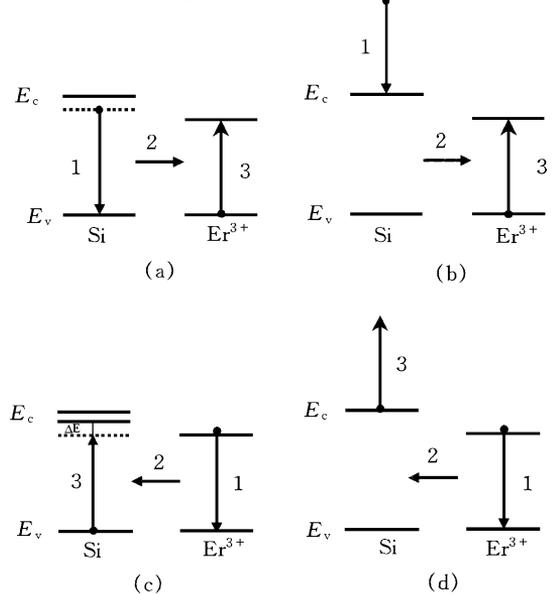


图3 掺Er硅的激发机理

(a)与Er有关能级上电子空穴对复合激发; (b)热载流子碰撞激发和退激发机理; (c)能量背转移退激发; (d) Auger退激发(E_c 和 E_v 分别为Si的导带底和价带顶的能量)

合更有效,因为碰撞激发的截面为 $6 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ ^[4],而理想情况下(低温和低激发强度)e-h复合的截面可达 $5 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ ^[19].

处于激发态的 Er 离子可以通过辐射复合和非辐射复合两种途径而退激发.由于 Er^{3+} 的第一激发态的辐射复合寿命相当长($\sim 1\text{ms}$),非辐射退激发过程严重地削弱了发光强度.为了得到有效的发光,必须尽可能地消除或减弱非辐射复合的途径.对 Er-Si 系统来说,存在两类非辐射退激发过程^[3,19]:(1)能量背转移,如图 3(c)所示. Er 退激发(过程 1)所产生的能量背转移给 Si(过程 2),激发 Si 价带电子跃迁到一个与 Er 有关的能级(过程 3);(2)Auger 退激发,如图 3(d)所示.由过程 1 和 2 所产生的能量转移给 Si 中的导带电子,使其激发到高能态(过程 3).在第一种退激发过程中,Er 退激发的能量为 0.81eV,与 Er 有关的能级位于导带底以下约 0.15eV 处,价带电子激发到该能级的能量处,与 0.81eV 尚差 0.15eV,这一能量需要靠声子来提供,因此能量背转移过程是热激活的,与温度关系较大;而第二种退激发过程由于是将能量转移给自由载流子,因此与样品中的载流子浓度相关.由于 Er 在 Si 中表现出较强的施主行为,Auger 退激发过程在高掺 Er 的材料中更为重要,另外在 PL 中,如果入射光很强,导致样品中载流子浓度增加很多,Auger 退激发过程也会占主导地位.

4.2 决定发光效率和调制频率的因素

掺 Er 硅发光的内量子效率由下式决定:

$$\eta = N_{\text{Er}} \frac{\sigma_{\text{r}}}{\sigma_{\text{r}} + \sigma_{\text{n}}}$$

式中 σ_{r} 是 Er 的有效激发截面, N_{Er} 是 Er 离子的面密度, τ_{r} 是辐射复合的寿命, τ_{n} 是发光的衰减时间,它包含了辐射复合寿命 τ_{r} 和非辐射复合寿命 τ_{n} ,即

$$\frac{1}{\tau_{\text{n}}} = \frac{1}{\tau_{\text{r}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nr}}}$$

为了提高发光效率,除了增加 N_{Er} 外,还必须增大 τ_{n} ,即抑制非辐射退激发的途径.但另一方面,发光器件的工作频率 f 则与 τ_{n} 成反比.

如果 $\tau_{\text{n}} \gg \tau_{\text{r}}$,则 $f \approx 1/\tau_{\text{r}}$,而 τ_{r} 是在 1ms 量级.所以,如果有效地抑制了非辐射退激发,则发光效率可以提高,但器件的工作频率就很低.反之,如果 $\tau_{\text{n}} \ll \tau_{\text{r}}$,即非辐射退激发很强,则器件的工作频率提高,但发光效率就会大大降低.这是掺 Er 硅中的一对矛盾,其根源在于辐射复合的寿命太长.

掺 Er 硅发光所存在的另一个问题是温度淬灭效应.虽然在低温和低的激发功率下,PL 的内量子效率可达到约 10%^[19],但随着温度的升高,发光效率会急剧下降,这是因为背转移退激发过程随温度升高而占了主导作用.背转移是同 Si 禁带中存在与 Er 有关的能级相联系的,为了减小能量背转移,最好减小这个能级的密度,但是 Er 的激发过程又同这个能级有关,减小这个能级的密度,会降低 σ_{r} ,因而降低发光效率,这又是一对矛盾.

上述这两个看起来不可避免的矛盾,在反偏工作的掺 Er 硅 p-n 结电致发光中得到了较好的解决. Coffa 等^[4]在其所采用的二极管结构中,将掺 Er 层放在 $p^+ - n - n^+$ 结构中的 n^+ 区.在反偏作用下,势垒区扩展使 Er^{3+} 都处于耗尽层中, Er^{3+} 的激发是靠耗尽层中强电场引起的碰撞激发,而在耗尽层中的 Er 能级对能量背转移贡献不大,耗尽层中的自由载流子浓度低,所以 Auger 退激发也不起主要作用,这些因素都使掺 Er 硅 p-n 结二极管在反偏工作下的温度淬灭大大减弱.室温时的发光效率比低温时降低仅 3—4 倍,而在正偏工作时约为 30 倍.另一方面,器件的调制频率可以做得比较高,因为当器件从反偏(发光)状态恢复到零偏(关闭)状态时,耗尽层收缩,掺 Er 层回到 n^+ 区中,这时很高的电子浓度使 Auger 退激发成为主要过程, τ_{n} 大大减小,因而调制频率提高.

5 展望

迄今为止,硅基材料最有希望制成为发光二极管(LED)的主要是多孔硅和掺 Er 硅.掺 Er 硅已经实现了室温发光,正偏工作时,LED

的内量子效率为 0.0015%,反偏工作时的量子效率根据 Coffa 等在 1998 年美国 MRS 春季会议的报告已经达到 0.01%—0.1%,调制频率也达到 10—100MHz. 与商用的化合物半导体 LED 相比,调制频率已经很接近,但发光效率还低约 2 个量级.

进一步需要解决的问题是:对正偏工作的 LED,主要是设法抑制非辐射复合机制. 为了减小 Auger 退激发,需要寻找一种与 Er 共掺杂的杂质,既能引入高的 Er 浓度,又不产生强的施主效应,因而不致于造成高的电子浓度. 为了减小背转移退激发,需要寻找一种能隙比较宽的硅基材料. 对反偏工作的 LED,主要是改进器件的结构设计,如果能够提高耗尽层层内热载流子的百分比来提高碰撞激发的有效截面,以及提高耗尽层内的 Er 浓度而又维持高的电场分布,那么实现室温下效率达到 1%的掺 Er 硅 LED 看来是有可能的.

随着掺 Er 硅发光研究的进展,人们已经开始思索用掺 Er 硅来实现半导体激光器的可能性.

参 考 文 献

- [1] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke et al., *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 943.
- [2] 盛簾、王迅, *物理*, **24**(1995), 402.
- [3] J. Michel, B. Zheng, J. Palm et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **422**(1996), 317.

- [4] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 2077.
- [5] M. Needels, M. Schluter, M. Lannoo, *Phys. Rev. B*, **47**(1993), 15533.
- [6] 万钧、叶令、王迅, *物理学报*, **47**(1998), 652.
- [7] U. Wahl, A. Vantomme, J. De Wachter et al., *Phys. Rev. Lett.*, **79**(1997), 2069.
- [8] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa et al., *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 3874.
- [9] D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2181.
- [10] V. F. Masterov, F. S. Nasredinov, P. P. Seregin et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2181.
- [11] J. L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobson et al., *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 2672.
- [12] H. Efeoglu, *Semicond. Sci. Technol.*, **8**(1993), 236.
- [13] S. Libertino, S. Coffa, G. Franzo et al., *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 3867.
- [14] N. T. Bagraev, D. E. Onopko, A. I. Ryskin et al., *Semiconductors*, **30**(1996), 970.
- [15] L. Palmeshofer, Yu. Suprun - Belevich, M. Stepikhova, *Nuc. Ins. Meth. in Phys. Res.*, **B127 — 128**(1997), 479.
- [16] A. Cavallini, B. Fraboni, S. Pizzini, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998), 468.
- [17] Y. S. Tang, K. C. Heasman, W. P. Gillin et al., *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 432.
- [18] J. H. Shin, R. Serna, G. N. Van den Hoven et al., *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 997.
- [19] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, *MRS Bull.*, April (1998), 25.

螺旋波激发等离子体源的原理和应用*

房 同 珍

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

摘 要 介绍了一种低气压、高密度等离子体源——螺旋波激发等离子体源(HWP),讲述了它的结构位形、天线耦合原理和参数设计原则,该离子源在实际中的应用以及目前研究状况.

关键词 螺旋波,等离子体源,天线耦合

* 1998 - 04 - 09 收到初稿,1998 - 05 - 13 修回