

α -SiC_xH 和 β -SiC 中 Er 缺陷结构及其 1.54 μ m 发光探索

薛俊明¹, 孙钟林¹, 刘志钢¹, 周 伟²

(1. 南开大学光电子所, 天津 300071; 2. 中科院半导体所材料科学实验室, 北京 100083)

摘 要: 本文提出在宽带隙的 α -SiC_xH 或 β -SiC 中共掺铒和氧以实现铒的 1.54 μ m 光发射。用集团模型和电荷自洽的 EHMO 理论计算了 β -SiC 中 Er 缺陷的电子结构, 并在实验上实现了 Er 在 α -SiC_xH 中的 1.54 μ m 光致发光 (77 K)。结果表明, β -SiC 或 α -SiC_xH 有可能是实现 Er 的 1.54 μ m 室温高效发光的优良基质材料。

关键词: 硅基合金; Er-O 复合体; 发光; 分子轨道理论

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2000) 08-0135-04

The Structure and 1.54 μ m Luminescence of Er Defects in α -SiC_xH and β -SiC

XUE Jun-ming¹, SUN Zhong-lin¹, LIU Zhi-gang¹, ZHOU Wei²

(1. Institute of Photorelectronic Thin Film Devices and Technologies, Nankai University, Tianjin, 300071, China;

2. Semiconductor Material Science Laboratory of Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China)

Abstract: It was proposed to co-doped erbium and oxygen in α -SiC_xH or β -SiC with wide band gap in order to realize 1.54 μ m luminescence of erbium at room temperature. The electronic structure of erbium-related defects in β -SiC were calculated with cluster model and EHMO theory, and photoluminescence of erbium in α -SiC_xH were realized (at 77 K). The results indicated that α -SiC_xH or β -SiC could be good host materials for 1.54 μ m luminescence of erbium at room temperature.

Key words: Si-based alloy; Er-O complex; luminescence; EHMO theory

1 引言

如果硅基材料能够高效发光, 就可在硅基集成电路的高起点上进行光电子集成。但单晶硅是间接带隙, 难以高效发光。硅中掺杂稀土铒(Er)是实现硅基发光的途径之一。铒离子发光来自 4f 电子第一激发态 $I_{13/2}$ 到基态 $I_{15/2}$ 的光跃迁, 其波长为 1.54 μ m, 对应石英光纤的最低损耗窗口。

Er 原子只有在 Si 中形成适当的施主能级, 其 4f 电子才能被载流子通过 Auger 过程而有效激发。Er 在纯净的单晶硅中不能形成适当的施主能级; 只有 Er 和 O、N 等电负性大原子半径小的原子形成复合施主缺陷, 俘获自由电子和空穴形成束缚激子, 激子 Auger 激发 Er^{3+} 的 4f 电子, 实现 Er^{3+} 的有效激发。

单晶硅中 Er-O 复合缺陷形成导带下 0.15eV 处施主能级^[5] (即 $E_d = E_c - 0.15\text{eV}$), 激子 Auger 激发能量约为 0.95eV, 而 Er^{3+} 发射的光子能量约为 0.8eV。故束缚激子形成和 Er^{3+} 的 4f 激发各向声子系统释放约 0.15eV 的能量; 而当温度较高时 (>150K), 若受激 Er^{3+} 及束缚激子从声子系统分别吸收约 0.15eV 的能量, 就可能发生以上两步激发过程的逆过程, 即能量回传, 这使 Er^{3+} 的激发效率及发光强度减小, 发生发光温度淬灭, 这是由于体硅带隙不够大所致, 在体硅范围内无法解决。

这里提出在硅材料中引入碳元素, 即用 α -SiC_xH (或 β -SiC) 作 Er 发光的基质材料, 以增大基质的带隙, 从而抑制 Er^{3+} 发光的能量回传, 提高 Er 的高温发光效率。但抑制能量回传关键是 Er 能否在基质中形成合适的施主能级, 使能量回传的两个过程均需要从声子系统吸收较大的能量, 回传几率较小。

本文用集团模型和电荷自洽的推广休克尔分子轨道理论 (EHMO) 对 β -SiC 中 Er 点缺陷及 Er-O 复合缺陷的电子态密度进行了计算。由于非晶材料同与其对应的单晶材料有相近的短程序, 而 Er 在基质半导体中的缺陷性质主要由短程序决定, 故关于 β -SiC 中的计算结果是可以用来分析 α -SiC_xH 中 Er 缺陷电子态及发光实验。

2 β -SiC 中 Er 点缺陷及 Er-O 复合缺陷电子结构 EHMO 计算

实验证明, Er 在 Si 材料中主要存在于晶格间隙位置。Er 在 β -SiC 中的掺杂同在 c-Si 中相似。故这里对 β -SiC 中无氧和有氧时 Er 处于四面体和六角形间隙位置的位形做计算。

2.1 模型与参数

计算中用“虚硅”及“虚碳”原子分别来饱和原子集团表面的碳及硅。这里“虚硅”(VS_i) 只含一个 3s 价电子, 而“虚碳”

(VC) 只含一个 $2s$ 价电子. 考虑四种集团: (1) Er 在四面体间隙位置 Ti, 最近邻是 4 个碳, 集团为 $[\text{ErC}_{16}\text{Si}_{14}(\text{VC})_{16}(\text{VSi})_{24}]$. (2) Er 在四面体间隙位且其周围有 4 个间隙氧, 记为 $(\text{Hi} + 4\text{O})$, 集团为 $[\text{ErO}_4\text{C}_{16}\text{Si}_{14}(\text{VC})_{16}(\text{VSi})_{24}]$. (3) Er 处于六角形间隙位置 Hi, 最近邻是 3 个碳和 3 个硅, 集团为 $[\text{ErC}_{19}\text{Si}_{19}(\text{VC})_{22}(\text{VSi})_{22}]$. (4) Er 在六角形间隙位置且其周围有 6 个间隙氧, 记为 $(\text{Hi} + 6\text{O})$, 集团为 $[\text{ErO}_6\text{C}_{19}\text{Si}_{19}(\text{VC})_{22}(\text{VSi})_{22}]$.

计算所用 EHMO 参数列于表 1 中, 其中 Er 的轨道指数根据 Hartree-Fock-Slater 方程的计算结果定出.

表 1 计算所用 EHMO 参数

参数	原子	轨道电离	轨道指数 a, u^{-1}		轨道指数系数		相互作用
原子		能 ($a, u.$)	1	2	C_1	C_2	系数
Si	3s	0.5514	1.6344	0.0	1.0	0.0	1.6
	3p	0.2871	1.4284	0.0	1.0	0.0	1.6
VSi	3s	0.3233	1.6344	0.0	1.0	0.0	1.6
C	2s	0.60967	1.6083	0.0	1.0	0.0	1.9
	2p	0.4138	1.5679	0.0	1.0	0.0	1.9
VC	2s	0.4633	1.6083	0.0	1.0	0.0	1.9
O	2s	1.04661	2.2458	0.0	1.0	0.0	1.99
	2p	0.50052	2.2266	0.0	1.0	0.0	1.99
Er	6s	0.22417	1.8127	0.0	1.0	0.0	2.23
	5d	0.19872	3.30	1.50	0.678	0.50	2.05
	4f	0.28502	11.9946	5.0	0.41	0.7765	1.50

2.2 计算结果及讨论

计算中最近邻晶格原子 (如 Si 或 C) 在保持点群对称性不变的情况下弛豫, 有时与最近邻相连接的次近邻晶格原子也要弛豫. 对 Er-O 复合缺陷, 尤其要仔细考虑 O 的弛豫, 因为 O 是半导体中 Er 发光的关键.

表 2 $(\text{Er} + 6\text{O})$ 处于 $-\text{SiC}$ 的六角间隙位置 $(\text{Hi} + 6\text{O})$ 时最近邻 O 的弛豫方向和起点坐标 (以 $a_0/4$ 为单位)

起点坐标	(0.0, 1.09, 1.09)	(1.09, 0.0, 1.09)	(1.09, 1.09, 0.0)	(0.0, -1.09, -1.09)	(-1.09, 0.0, -1.09)	(-1.09, -1.09, 0.0)
弛豫方向	(-10.0, 1.0, 1.0)	(1.0, -10.0, 1.0)	(1.0, 1.0, -10.0)	(1.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 1.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 1.0)

2.2.2 缺陷的电子态密度分析

图 1、图 2 和图 3 分别是 Er 在 $-\text{SiC}$ 中的 Ti、Hi 和 $(\text{Hi} + 6\text{O})$ 构型缺陷的电子态密度分布图. 以上各图中 (d) 图是未掺杂集团的态密度; 而 (a) 图是掺杂后缺陷集团的态密度, 实线是总态密度, 虚线是不包括杂质原子 (Er 和 O) 的剩余原子 (晶格原子和表面原子) 的态密度分布, 而 a 峰是 Er 的 4f 电子的特征峰, b 峰是 Er 的 5d 电子的成键态特征峰; 图 (b) 是 Er 的 5d (实线)、6s (点划线) 和 O (如果有 O 杂质的话, 虚线) 的态密度; 图 (c) 是 Er 的 4f 电子态密度.

由图 1, 当 Er 处于 $-\text{SiC}$ 的四面体间隙位置 Ti 时, 其 5d 在导带下约 0.54 eV 处产生一缺陷能级. 因选取集团未掺杂时算得的带隙约为 3.2 eV, 而 $-\text{SiC}$ 体材料的带隙为 2.2 eV, 可以猜想, 这一缺陷能级在 $-\text{SiC}$ 中的实际位置可能是导带下 0.35 eV 左右.

由图 2, 当 Er 处于 $-\text{SiC}$ 的六角间隙位置 Hi 时, 其 5d 电子在导带下约 0.4 eV 处产生一缺陷能级. 因选取集团在未掺杂时算得的带隙为 3.0 eV, 可以猜想, 这一缺陷能级在 $-\text{SiC}$ 中的实际位置可能是导带下 0.3 eV 左右.

2.2.1 缺陷的原子构型

(1) Er 在 $-\text{SiC}$ 中的四面体间隙位置 Ti

Er 处于集团中心, 坐标为 (0.0, 0.0, 0.0), 集团对称性为 T_d . Er 最近邻是 4 个 C. 计算表明, 次近邻的 4 个 Si 原子弛豫 0.15 $d_{\text{Si-C}}$ ($d_{\text{Si-C}}$ 为 $-\text{SiC}$ 中 Si-C 键的键长) 较合适, 而最近邻的 4 个 C 原子到 Er 的距离 $R = 2.22 \text{ \AA}$ 时, 集团总能量最低.

(2) $(\text{Er} + 4\text{O})$ 处于 $-\text{SiC}$ 的四面体间隙位置 $(\text{Hi} + 4\text{O})$ 计算未能得出 O 的径向平衡位置.

(3) Er 在 $-\text{SiC}$ 中的六角间隙位置 Hi

集团对称性为 C_3 . Er 最近邻是 3 个 C 和 3 个 Si, 而 C 与 Er 的作用要比 Si 强, 故 Er 更趋近于 3 个 C. 计算表明, 当 Er 处于最近邻 3 个 C 的正三角形中心位置 (而不是集团中心) 时, 总能量最低. 计算时, Er 坐标应随最近邻 C 的弛豫大小而变. 最近邻六个原子到集团中心 (不是到 Er) 的距离 $R = 2.16 \text{ \AA}$ 时, 集团总能量最小. 这时 Er 的坐标为 $(-0.08333, -0.08333, -0.08333) a_0/4$, 而次近邻弛豫 0.2 $d_{\text{Si-C}}$ 较合适.

(4) $(\text{Er} + 6\text{O})$ 复合体处于 $-\text{SiC}$ 的六角间隙位置 $(\text{Hi} + 6\text{O})$

集团对称性为 C_3 . Er 最近邻是 6 个 O, 次近邻是 3 个 C 和 3 个 Si, 再近邻是 3 个 Si 和 3 个 C. 计算中令集团的几何中心为坐标原点, Er 的坐标由相对于原点的位移给出, 令 O 相对于 Er 作弛豫, 而次近邻和再近邻原子相对于原点弛豫. 经计算, 认为 Er 处于 $(0.05, -0.05, -0.05) a_0/4$ 处较合适. 而与 Er 最近邻的 O 相对于 Er 的弛豫方向和起点列于表 2 中. 再近邻 6 个晶格原子 (3 个 C 和 3 个 Si) 弛豫 0.25 $d_{\text{Si-C}}$ 较合适. 而最近邻 O 到 Er 的距离 $R_O = 2.04$ 以及次近邻晶格原子到原点的距离 $R_C = 2.41$ 时, 集团总能量最低.

可见, 在 $-\text{SiC}$ 中, 即使不共掺 O 等光激活杂质, 也可使 Er^{3+} 激发.

由图 3, 当有 O 存在时, 5d 电子在导带下产生 b 和 c 两个峰, b 峰中 O 和 Si 的贡献较多, c 峰中 O 和 Si 的贡献相对减少, 5d 态的贡献相对增加.

文献 [1] 指出, $-\text{SiC}$ 中 Er 的光激活杂质 (如 N) 引入的缺陷能态, 在空间上十分扩展, 同导带态强烈耦合, 是电子-空穴的有效复合中心和 Er 激发的通道; 而文献 [2] 提出的与 Er 有关的类 5d 能级, 却局域在 Er 附近, 同导带态耦合较弱, 相对来说同 Er^{3+} 的第一激发态 $^4\text{I}_{3/2}$ 耦合较强, 受激 Er^{3+} 的退激发, 即 4f 电子向 Er 缺陷能级的能量回传, 主要通过该类 5d 能级进行. 图 3 (a) 的 b 峰就是光激活杂质 O 同 $-\text{SiC}$ 中的晶格原子即同导带相耦合而形成的缺陷能级, 是俄歇激发 Er^{3+} 的通道; 而 c 峰主要与类 5d 能级有关, 它是受激 Er^{3+} 退激发的通道. 这是我们首次在计算中发现并确认这两种不同特性的缺陷能级.

由于图 3 (a) 中的 b 峰距导带约 0.9 eV, 而 c 峰距导带约 0.35 eV, 可以猜测在 $-\text{SiC}$ 体材料中, b 峰对应的光激活杂质 O

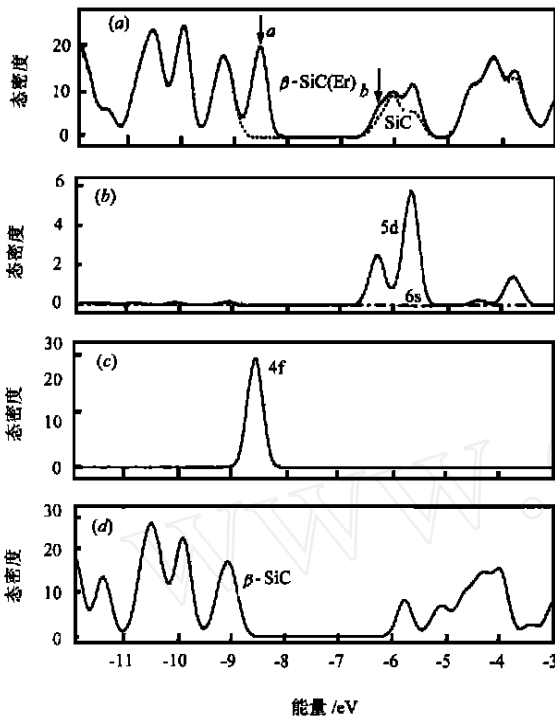


图 1 Er 处于 -SiC 的四面体间隙位置 Ti 时的态密度

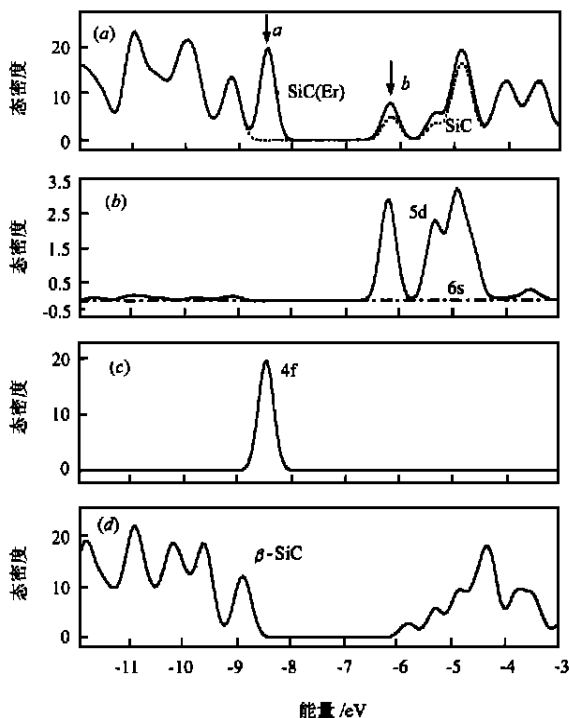


图 2 Er 处于 -SiC 的六角间隙位置 Hi 时的态密度

形成的缺陷能级 E_b 可能处于导带下 0.65eV 处,而 c 峰对应的类 5d 缺陷能级 E_{5d} 可能处于导带下约 0.25eV 处。这样束缚在 E_b 的电子需要从声子获得 0.65eV 的高能量才能回到导带,而受激 Er^{3+} 的 4f 电子需要从声子得到 1.0eV 以上的能量

才能向 E_d 回传能量,可见 E_b 和 E_{5d} 的分离提高了 Er 的激发效率,抑制能量回传。

图 1-3 中 Er 的 4f 能级基本上都在价带顶附近,但实际上稀土元素的 4f 能级远低于价带顶。只有在计算中考虑了电子相关能及相对论效应,才能得出正确描述 f 电子的结果。

在图 1-3 所示出的能量范围内,Er 的 6s 态密度几乎都是零,这是由于 6s 电子的成键态远低于价带顶,反键态处于比 5d 反键态更高的能态,故禁带附近看不见 6s 能态。

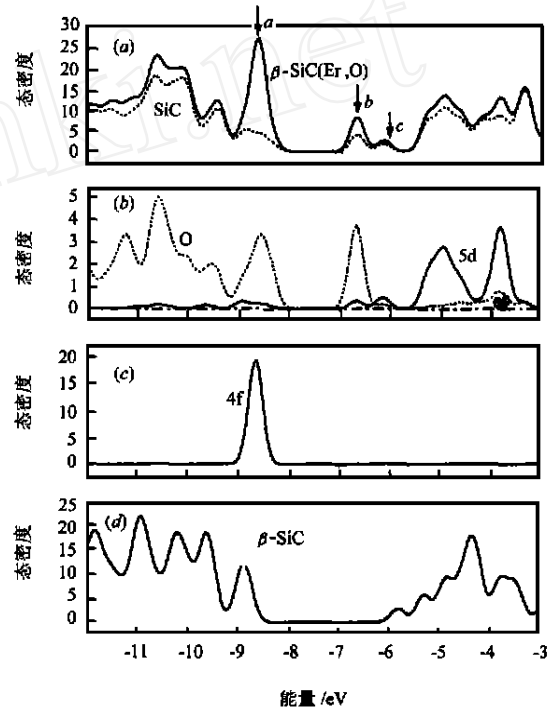


图 3 (Er + 6xO) 处于 -SiC 六角间隙位置 (Hi + 6O) 时的态密度

3 a-SiCx:H 中掺 Er 的发光实验及电导激活能测量实验

3.1 样品制作

在 200 °C 下,用 PECVD 分别生长非晶硅 M_1 (a-Si:H) 和两种碳 (C) 含量的非晶硅碳 M_2 、 M_3 ,Si 源用 H_2 稀释的 10% 硅烷 ($SiH_4 + 9H_2$),C 源用纯甲烷 (CH_4), ($SiH_4 + 9H_2$) 流量均为 40sccm,纯 CH_4 流量分别为 0sccm、2sccm 和 4sccm,膜厚约为 2000 Å

离子注入 Er 和 O,注入剂量为 $Er = 4 \times 10^{14} cm^{-2}$, $O = 3 \times 10^{15} cm^{-2}$,注入能量为 Er 250keV, O 40keV,注入后 Er 和 O 的峰值浓度均约在 900 Å 深度处。

在 N_2 气氛中做 400 °C 和 300 °C 两个温度的退火,时间 2 小时。称 400 °C 退火的三种材料依次为样品 1#、2#、3#,300 °C 退火的依次为样品 4#、5#、6#。

3.2 发光及电导激活能测量

以上 6 个样品均在 77K 测得了 Er 的 1.54μm 光致发光 [参见文献 3],结果 400 °C 退火的材料发光相对较强。

表3 材料M₁、M₂、M₃及样品1[#]、2[#]、3[#]的电导激活能

	M ₁	M ₂	M ₃	样品1 [#]	样品2 [#]	样品3 [#]
电导激活能 E _a (eV)	0.8622	0.9920	—	0.5002	0.6286	0.6751

为了估计 Er 和 O 注入到本征 a-Si:H 及 a-SiCx:H 中形成的施主能级位置,我们还对材料 M₁、M₂、M₃ 及样品 1[#]、2[#]、3[#] 进行了电导激活能的测量,结果见表2,从样品 1[#]、2[#] 到 3[#],其电导激活能由 0.5002eV 增加到 0.6286eV、0.6751eV,说明随着 C 含量增加,施主能级逐渐加深,这与计算结果一致。

4 结论

本文计算表明,如果在 -SiC 中共掺 Er 和 O,则由光激活杂质 O 引入的缺陷能级 E₀ 上升,而由 Er 的 5d 态引入的类 5d 缺陷能级 E_{5d} 下降,从而使电子激发更有效,而能量回传更好地被抑制。电导激活能的测量也证明,随着 C 含量增加,Er-O 复合体在非晶硅合金中形成的施主能级逐渐加深。可见, -SiC 或 a-SiCx:H 有可能是实现 Er 在 族元素半导体中 1.54μm 室温高效发光的优良基质材料。

参考文献:

- [1] P. G. Kik, et al. Excitation and deexcitation of Er³⁺ in crystalline silicon [J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(13): 1721.
- [2] M. Needels, et al. Erbium point defects in silicon [J]. Phys. Rev. B, 1993, 47(23): 15533.
- [3] 薛俊明,等. 钇、氧共注 a-Si:H 和 a-SiCx:H 的 1.54μm 光致发光 [J]. 光电子·激光, 1998, 9(4): 301.

作者简介:



薛俊明 1966 年出生,1989 年毕业于成都科技大学物理系,1992 年获得南开大学理论物理专业硕士学位,1998 年 2 月在南开大学光电子所获得博士学位,现留该所工作,主要从事掺钇硅基发光材料及非晶硅太阳能电池的研究。

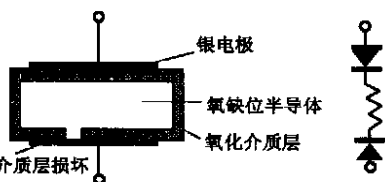
孙钟林 南开大学光电子所教授,博士生导师,“光电子器件”授衔专家,主要研究方向有平板显示技术,薄膜光电子材料与器件的等。

(上接第 142 页)

表 1

	介质层厚度	C	t _g	R _j	U
氧化温度高/时间长	↑	↓	↓	↑	↑
氧化温度低/时间短	↓	↑	↑	↓	↓

氧化介质层厚度、氧缺位填充量及均匀度都直接影响半导 C 宏观电气性能,氧化介质层损坏大致关系如表 1。



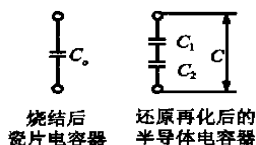
最终规范的 图 1 氧化介质层一面损坏后的电容器结构示意图和等效电路图
确定正是要在 C/ 和 R_j/U 两组电参数之间保持平衡。

4 关键设计参数

4.1 表面型半导体瓷片氧化介质层厚度()的计算

还原后的瓷片经再氧化后,被上银电极,容量已是原先烧结后瓷片容量的 n 倍, n > 10。根据 n 可算出介质层厚度。

据图 2 简易等效电路,设烧结后瓷片容量为 C₀,而还原再氧化后其容量为 C, C 实际上又是 C₁ 和 C₂ 两个电容串联。



推导出氧化介质层厚度

$$= d_0 / 2n$$

(1)

图 2 表面型半导 C 的简易等效电路

所以,当已知瓷片厚度 d₀ 及半导化后电容器容量增加的倍数 n,则很容易推算出半导体瓷片氧化介质层的厚度,例如:已知 n = 10,则:当 d₀ = 200μm 时,则 = 10μm。当 d₀ = 300μm 时,则 = 15μm。

实际工程中,公式(1)中的 d₀ 是一个定量,主要变量是 n 和 。因为 n 和再氧化规范密切相关,由 n 倍数即可判断介质层厚度,进而判断是否适宜预设的电容量和工作电压,若不适应,则改变再氧化规范,提高 n 或降低 n,使之达到预设目标。在扫描电子显微镜下观察半导 C 瓷片断面,可清晰地看到氧化介质层厚度及形貌。

4.2 比表面电容量(μF/cm²)的计算方法和工程中的应用

用特定的瓷料在优化组合的半导化工艺规范下,制成一批半导体瓷片,在瓷片上印刷规范直径()的银电极(保持合理的最小留边量),经烧渗银后即可获得一定的电容量值(C),用 C 除以有效电极面积(S)即可得到单位面积的电容量(C/S),即比表面电容量 C/S(μF/cm²)。可利用下面公式(2)或(3)简化计算方法。比电容 C/S = K(/ d) (2)

式中 为瓷片再氧化后的介电常数, d 为瓷片厚度。或者,比电容 C/S = 1.27(C /)² (3)

式中 C 为瓷片再氧化后的电容量, 为电极直径。若把 C 和 S 的关系转换成 C 和 的关系,则公式(3)成为

$$= \sqrt{1.27 \frac{C}{C/S}} \quad (4)$$

公式(4)在生产过程中的应用:因(C/S)已知,若要生产容量为 C 的电容器,则算出 ,即先得知电极直径,考虑到留边量,即可得知瓷片直径。反之,若先提出瓷片直径要求,判断能否做出某种容量 C,亦可借此公式计算就可作出判断。在工程设计文件中正是根据不同组别、不同批号的瓷料制样的比电容,设计各种瓷片尺寸所制得的容量范围。

以电压为 50V 的电容器为例,按公式(2)或(3)计算的各温度特性组别的比电容(C/S)大致范围如下:Y5V:0.35 ~ 0.53μF/cm²;Y5U:0.24 ~ 0.35μF/cm²;Y5P:0.12 ~ 0.18μF/cm²。