

# 掺铒硅发光的晶场分裂

雷红兵 杨沁清 王启明

(中国科学院半导体研究所集成光电子国家重点实验室, 北京 100083)

(1997 年 7 月 17 日收到; 1997 年 10 月 14 日收到修改稿)

测量了掺铒硅的高分辨光致发光光谱, 得到 9 条铒发光分裂谱线. 利用群对称理论指出 9 条谱线来自  $\text{Er}^{3+}$  中  $^4\text{I}_{13/2}$  到  $^4\text{I}_{15/2}$  光跃迁在  $T_d$  晶场下的分裂.  $\text{Er}^{3+}$  的第一激发态  $^4\text{I}_{13/2}$  最低能量的两个 Stark 能级为  $\Gamma_8$ ,  $\Gamma_6$  (能量递增), 它们到基态  $^4\text{I}_{15/2}$  相应晶场 Stark 能级的允许辐射跃迁为 9 条谱线. 硅: 铒, 氧样品发光强度增加, 但光谱结构与硅: 铒样品相同, 表明氧杂质所产生的配位场叠加在硅晶场上, 增强了  $T_d$  晶场强度, 但并没有改变铒发光中心的晶场对称性.

PACC: 7855; 7170

## 1 引 言

硅在微电子学方面已得到广泛应用, 但由于硅是间接带隙的半导体, 发光效率低, 影响了其在光电器件上的应用. 如果对其发光器件研究得到突破, 则硅的光电集成技术成为可能, 这将意味光电子学的又一重大发展. 在众多研究硅基发光的技术途径中, 一种就是在硅中掺入三价的稀土离子 (如  $\text{Er}^{3+}$ ). 铒离子的发光来自内层的  $4f^{11}$  电子能级间跃迁, 由于外层  $5p5s$  电子的屏蔽作用, 其发光波长受基质和温度影响很小, 发光峰尖锐, 且由于其波长为  $1.54 \mu\text{m}$  左右, 恰好位于石英光纤的低损耗区, 掺铒硅材料可望在光纤通讯中得到广泛应用. 目前已经报道了掺铒硅的室温电致发光<sup>[1-7]</sup>.

尽管对掺铒硅材料进行了许多研究, 如铒与氧、氮等元素的共掺入, 可加强发光强度, 但对铒发光中心还没有一个确切的认识. 本文从对称群理论出发, 详细地分析了  $\text{Er}^{3+}$  光致发光光谱的精细结构.

## 2 对称性

铒离子的典型化学价为 3+ 价, 这样  $\text{Er}^{3+}$  中  $4f$  电子数为 11 个,  $4f^{11}$  电子在  $T_d$  晶场作用下能级分裂如图 1<sup>[8]</sup>. 根据 Hund 规则,  $4f^{11}$  电子的基态应为  $^4\text{I}$ , 由于外层  $5s$  和  $5p$  已填满, 其对  $4f^{11}$  电子的屏蔽, 使自旋-轨道的相互作用大于晶场对  $4f$  层电子的微扰作用. 自旋-轨道相互作用使  $^4\text{I}$  项分裂成 4 个态, 即  $J=9/2, 11/2, 13/2, 15/2$ , 因为  $4f^{11}$  电子数大于半满, 则  $J$  越大, 分裂能级能量越低, 故  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$  和  $^4\text{I}_{15/2}$ , 能量依次递减. 第一激发态为  $^4\text{I}_{13/2}$ , 基态为  $^4\text{I}_{15/2}$ , 它们分别按照全旋转群的不可约表示  $\Gamma_{13/2}^{(\text{rot})}$  和  $\Gamma_{15/2}^{(\text{rot})}$  进行变换,

其简并度分别为 14 重和 16 重.

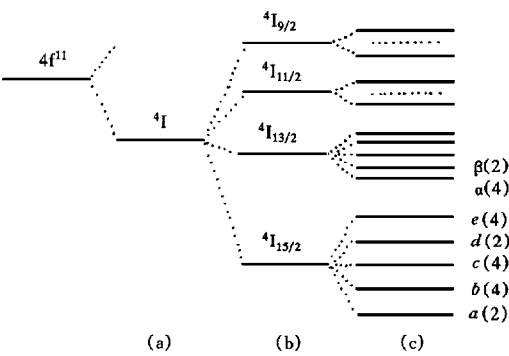


图 1  $\text{Er}^{3+}$  中  $4f^{11}$  电子组态在  $T_d$  对称晶场作用下的能级分裂 (a) 为  $4f^{11}$  电子间相互作用,  $^4I$  为基态; (b) 为自旋-轨道相互作用,  $^4I$  分裂成多重态  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  和  $^4I_{15/2}$ ; (c) 为  $T_d$  对称晶场作用下 Stark 能级分裂

2.1  $T_d$  群对称晶场

当  $\text{Er}^{3+}$  掺入硅中且退火激活后, 必定处于某种晶场对称位置. 如  $\text{Er}^{3+}$  处于硅原子的替代位置或某些间隙位置时, 应为  $T_d$  对称. 这时, 全旋转群的不可约表示将约化为  $T_d$  双群不可约表示的直和:

$$\begin{aligned}\Gamma_{13/2}^{(\text{rot})} &\rightarrow 2\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8, \\ \Gamma_{15/2}^{(\text{rot})} &\rightarrow \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus 3\Gamma_8,\end{aligned}$$

$\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$  为  $T_d$  双群的不可约附加表示, 它们分别为 2, 2, 4 度简并 (见表 1),  $^4I_{15/2}$  的 5 个 Stark 能级按能量递增分别为  $\Gamma_6, \Gamma_8, \Gamma_8, \Gamma_7$  和  $\Gamma_8$ <sup>[8]</sup>.

表 1  $T_d$  单群的不可约表示  $A_1, A_2, E, T_1$  和  $T_2$ ,  $T_d$  双群的不可约表示  $\Gamma_l(l=1-8)$  (附加表示  $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$ );  $D_{2d}$  单群的不可约表示  $A_1, A_2, B_1, B_2$  和  $E$ ,  $D_{2d}$  双群的不可约表示  $\Gamma_l(l=1-7)$  (附加表示  $\Gamma_6, \Gamma_7$ )

| $T_d$ |                    |       |                                 | $D_{2d}$           |       |                   |
|-------|--------------------|-------|---------------------------------|--------------------|-------|-------------------|
|       | $\Gamma_l$         | $n_l$ | $\varphi_l$                     | $\Gamma_l$         | $n_l$ | $\varphi_l$       |
| 简单表示  | $A_1$ 或 $\Gamma_1$ | 1     | $x^2 + y^2 + z^2$               | $A_1$ 或 $\Gamma_1$ | 1     | $(x^2, y^2, z^2)$ |
|       | $A_2$ 或 $\Gamma_2$ | 1     |                                 | $A_2$ 或 $\Gamma_2$ | 1     |                   |
|       | $E$ 或 $\Gamma_3$   | 2     | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ | $B_1$ 或 $\Gamma_3$ | 1     | $x^2 - y^2$       |
|       | $T_1$ 或 $\Gamma_4$ | 3     |                                 | $B_2$ 或 $\Gamma_4$ | 1     | $xy$              |
|       | $T_2$ 或 $\Gamma_5$ | 3     | $(xy, xz, yz)$                  | $E$ 或 $\Gamma_5$   | 2     | $(xz, yz)$        |
| 附加表示  | $\Gamma_6$         | 2     |                                 | $\Gamma_6$         | 2     |                   |
|       | $\Gamma_7$         | 2     |                                 | $\Gamma_7$         | 2     |                   |
|       | $\Gamma_8$         | 4     |                                 |                    |       |                   |

掺钕硅发光, 来自  $\text{Er}^{3+}$  中  $4f^{11}$  电子自  $^4I_{13/2}$  到  $^4I_{15/2}$  的跃迁, 在  $T_d$  双群对称下, 电偶极跃迁表示 ( $d$ ) 应为  $\Gamma_5$  不可约表示. 发光跃迁初始态  $i$  为  $^4I_{13/2}$  的 Stark 能级  $\Gamma_6, \Gamma_7$  或  $\Gamma_8$ , 根据群论跃迁定则, 电偶极表示与初始态的直积为

$$d \otimes \Gamma_6 = \Gamma_7 \oplus \Gamma_8,$$

$$d \otimes \Gamma_7 = \Gamma_6 \oplus \Gamma_8,$$

$$d \otimes \Gamma_8 = \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8.$$

如初始态  $i$  为  $\Gamma_6$  态, 则  $i \rightarrow \Gamma_6$  发光为禁戒跃迁,  $i \rightarrow \Gamma_7, \Gamma_8$  为允许跃迁, 那么从  $i$  到  ${}^4I_{15/2}$  发光最多为 4 条谱线. 如初始态  $i$  为  $\Gamma_7$  态, 则  $i \rightarrow \Gamma_7$  发光为禁戒跃迁,  $i \rightarrow \Gamma_6, \Gamma_8$  为允许跃迁, 那么从  $i$  到  ${}^4I_{15/2}$  发光最多也为 4 条谱线. 而当初始态  $i$  为  $\Gamma_8$  态时, 它到  $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$  的所有偶极跃迁都是跃迁允许, 这时从  $i$  到  ${}^4I_{15/2}$  发光应为 5 条谱线.

## 2.2 $T_d$ 子群对称晶场

当  $\text{Er}^{3+}$  周围配位离子发生形变或在杂质的相互作用微扰下,  $\text{Er}^{3+}$  在晶体中就可能处于比  $T_d$  群更低对称位置, 这时  ${}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$ , 两个能级态作进一步分裂. 由于  $\text{Er}^{3+}$  的 4f 电子数为 11 个, 属奇数, 根据 Kramers 定理, 4f<sup>11</sup> 电子  ${}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$  能级分别应为七重、八重简并 (Kramers 简并), 故在更低  $T_d$  子群 (如  $T, D_{2d}, C_{3v}$  等) 对称晶场作用下,  ${}^4I_{13/2}$  可分裂成 7 个 Stark 子能级,  ${}^4I_{15/2}$  可分裂成 8 个 Stark 子能级. 如在  $D_{2d}$  群对称晶场作用下,

$$\Gamma_{13/2}^{(\text{rot})} \rightarrow 4\Gamma_6 \oplus 3\Gamma_7,$$

$$\Gamma_{15/2}^{(\text{rot})} \rightarrow 4\Gamma_6 \oplus 4\Gamma_7,$$

$\Gamma_6, \Gamma_7$  为  $D_{2d}$  双群的不可约附加表示, 它们都为二度简并 (见表 1). 在  $D_{2d}$  双群对称下, 电偶极跃迁表示 ( $d$ ) 为  $\Gamma_4$  与  $\Gamma_5$  不可约表示的直和. 发光跃迁初始态  $i$  为  ${}^4I_{13/2}$  中的  $\Gamma_6$  或  $\Gamma_7$  不可约表示. 电偶极表示与初始态的直积为

$$d \otimes \Gamma_6 = \Gamma_6 \oplus 2\Gamma_7,$$

$$d \otimes \Gamma_7 = 2\Gamma_6 \oplus \Gamma_7.$$

可以看出, 无论初始态  $i$  为  $\Gamma_6$  或  $\Gamma_7$ , 其到  ${}^4I_{15/2}$  的 8 条发光谱线都是跃迁允许的.

## 3 光致发光及分析

利用离子注入法室温下在硅中掺入铒, 注入后的样品经 650 °C, 2 h 和 900 °C, 2 min 热退火, 以消除注入引起的晶格损伤和激活  $\text{Er}^{3+}$  离子. 光致发光采用  $\text{Ar}^+$  离子激光器输出的 488 nm 线激发, 样品装在低温恒温器 (德国 ROK10-300 型) 上. 光致发光信号经双光栅单色仪 (德国 HDR2 型) 分光后, 用带液氮冷却的锗探测器 (美国 403L 型) 检测.

图 2 为利用上述讨论分析掺铒硅的光致发光光谱. 从  $\text{Er}^{3+}$  的发光光谱中可看出 9 条发光谱线, 其中 1.54  $\mu\text{m}$  谱线最强, 在其长波长侧有 8 条较弱的谱线, 谱线位置如表 2, 其中  $\alpha$ -a,  $\alpha$ -b,  $\alpha$ -c,  $\alpha$ -d 和  $\alpha$ -e 5 条谱线发光较强, 它们的波长分别为 1.536, 1.554, 1.574, 1.597 和 1.640  $\mu\text{m}$ . 我们认为这是从  ${}^4I_{13/2}$  最低 Stark 能级  $\alpha$  到  ${}^4I_{15/2}$  的 5 个 Stark 能级的光跃迁. 剩下的 4 条谱线  $\beta$ -b,  $\beta$ -c,  $\beta$ -d 和  $\beta$ -e 分别位于  $\alpha$ -b,  $\alpha$ -c,  $\alpha$ -d 和  $\alpha$ -e 的高能侧, 它们的波长分别为 1.547, 1.567, 1.591 和 1.634  $\mu\text{m}$ , 强度较弱. 我们发现  $\beta$ -b,  $\beta$ -c,  $\beta$ -d 或  $\beta$ -e 谱线到相邻低能量的  $\alpha$ -b,  $\alpha$ -c,  $\alpha$ -d 或  $\alpha$ -e 谱线能量差分别为 25, 25, 23 或 26  $\text{cm}^{-1}$ , 它们大体

相等, 约为 $25\text{ cm}^{-1}$ , 其差异在本文光致发光测量系统的误差范围内, 所以我们把  $\beta$ - $b$ ,  $\beta$ - $c$ ,  $\beta$ - $d$ ,  $\beta$ - $e$  谱线归因于 $^4\text{I}_{13/2}$ 中第二低能量 Stark 能级  $\beta$  到 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级间的跃迁,  $^4\text{I}_{13/2}$ 中最低的两个 Stark 能级  $\alpha$  和  $\beta$  能量差约为  $25\text{ cm}^{-1}$ .

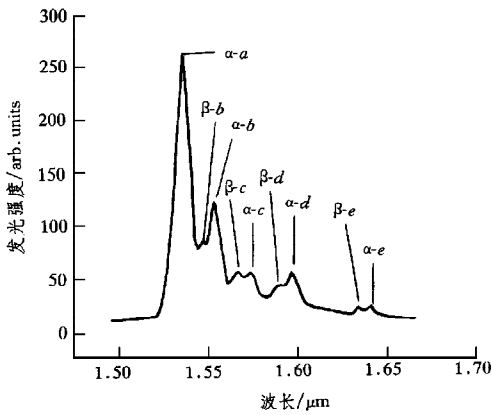


图2 硅:钪样品光致发光光谱 样品离子注入钪后,进行  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 h 和  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 min 退火, 所标谱线对应于图 1 两个 Stark 分裂能级,  $T=10\text{ K}$

表2 掺钪硅 9 条发光谱线对应的波长和波数

| 谱线                   | $\alpha$ - $a$ | $\beta$ - $b$ | $\alpha$ - $b$ | $\beta$ - $c$ | $\alpha$ - $c$ | $\beta$ - $d$ | $\alpha$ - $d$ | $\beta$ - $e$ | $\alpha$ - $e$ |
|----------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| 波长/ $\mu\text{m}$    | 1.536          | 1.548         | 1.554          | 1.567         | 1.573          | 1.591         | 1.597          | 1.634         | 1.641          |
| 波数/ $\text{cm}^{-1}$ | 6510           | 6460          | 6435           | 6382          | 6357           | 6285          | 6262           | 6120          | 6094           |

Tang 等人<sup>[3]</sup>报道了掺钪硅发光有 5 条谱线, 其谱线位置与本文的  $\alpha$ - $a$ ,  $\alpha$ - $b$ ,  $\alpha$ - $c$ ,  $\alpha$ - $d$ ,  $\alpha$ - $e$  谱线大体相同, 他们把这 5 条谱线归于  $T_d$  晶场下,  $^4\text{I}_{13/2}$  中  $\alpha$  能级到 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级的 5 个跃迁, 与本文分析结果一致。Frederick 等人<sup>[9]</sup>也报道了掺钪硅发光光谱结果, 指定了  $T_d$  晶场作用下从 $^4\text{I}_{13/2}$ 最低能级  $\alpha$  到 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级的 5 条跃迁谱线. 但他们都把 $^4\text{I}_{13/2}$ 最低 Stark 能级  $\alpha$  定为二重简并态 ( $\Gamma_6$  态或  $\Gamma_7$  态), 我们认为这种观点值得讨论,  $^4\text{I}_{13/2}$ 最低 Stark 能级  $\alpha$  应定为四重简并态  $\Gamma_8$ . 从前面的群对称理论可知, 只有  $\Gamma_8$  到 $^4\text{I}_{15/2}$ 的 5 个 Stark 能级的跃迁为允许跃迁, 而从  $\Gamma_6$  到  $\Gamma_6$  或从  $\Gamma_7$  到  $\Gamma_7$  的跃迁为禁戒跃迁.  $\alpha$  如为二重简并态 ( $\Gamma_6$  态或  $\Gamma_7$  态), 它们到 $^4\text{I}_{15/2}$ 的 5 个 Stark 能级的跃迁应为 4 条谱线. 故 $^4\text{I}_{13/2}$ 的最低能级  $\alpha$  态应为四重简并态  $\Gamma_8$ . 他们把  $\alpha$  态定为  $\Gamma_6$  态或  $\Gamma_7$  态显然没有考虑到  $T_d$  双群的偶极跃迁选择定则.

从 $^4\text{I}_{13/2}$ 的  $\beta$  态到 $^4\text{I}_{15/2}$ 发光跃迁只出现 4 条谱线, 预期中的  $\beta$ - $a$  谱线缺级. 本文认为这也是跃迁选择定则的结果.  $^4\text{I}_{15/2}$ 中最低 Stark 能级为二重简并态  $\Gamma_6$ , 而 $^4\text{I}_{13/2}$ 的  $\beta$  态也为二重简并态  $\Gamma_6$ , 则此跃迁应为禁戒跃迁, 故在  $\beta$  态相关光跃迁中缺少  $\beta$ - $a$  谱线.

图 3 为钪、氧共掺杂样品硅:钪、氧的光致发光光谱与只注入钪样品硅:钪的光致发光光谱. 很明显氧的共掺入使  $\text{Er}^{3+}$  的发光强度提高了近两倍, 但从谱线的结构来看, 两者非常相似. 5 条主要发光谱线和 4 条强度较弱的谱线都可与只掺钪硅的谱线对应起来, 故可

看出硅:铈样品和硅:铈、氧样品中铈发光中心具有相同的晶场对称性.氧杂质并不是以降低  $\text{Er}^{3+}$  发光中心的晶场对称性来提高其光跃迁概率.

自由哈密顿算符是反演对称的,由于宇称选择定则,自由离子状态下  $4f^{11}$  电子能级间的电偶极跃迁是禁戒的.如  $\text{Er}^{3+}$  所处的晶场为  $T_d$  对称,没有反演对称中心,宇称选择定则失效,在  $4f$  电子能级之间就可以产生偶极跃迁.  $T_d$  晶场为  $\text{Er}^{3+}$  离子  $4f^{11}$  电子能级间的跃迁提供了可能,晶场强度决定了偶极跃迁振子强度.

当氧杂质与  $\text{Er}^{3+}$  共掺入硅中,由于  $\text{O}^{2-}$  与  $\text{Er}^{3+}$  的相互作用,  $\text{O}^{2-}$  分布在  $\text{Er}^{3+}$  周围的空隙位置,  $\text{Er}^{3+}$  周围的  $\text{O}^{2-}$  离子可形成  $T_d$  对称附加场,叠加在硅晶格场上.加强了  $T_d$  晶场可能使  $\text{Er}^{3+}$  中  $4f^{11}$  电子能级间跃迁概率增大.

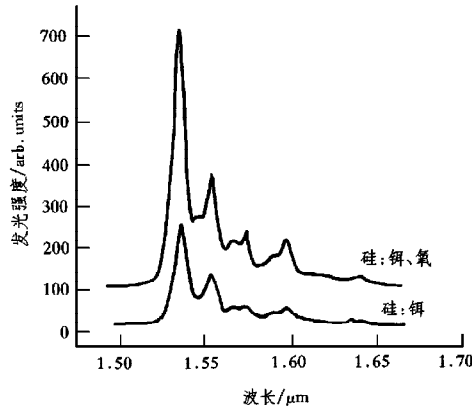


图3 硅:铈和硅:铈、氧样品的光致发光光谱 样品离子注入后,进行 650 ℃,2 h 和 900 ℃,2 min 退火, T=10 K

#### 4 结 论

利用光致发光研究了掺铈硅,观察到了铈的 9 条发光分裂谱线.发光中心在晶场作用下,第一激发态  $^4I_{13/2}$  低能量的两个 Stark 能级为  $\Gamma_8, \Gamma_6$  (能量递增).9 个发光峰对应于  $^4I_{13/2}$  低能量两个 Stark 能级到  $^4I_{15/2}$  5 个 Stark 能级的发光跃迁.氧共掺杂质可大大提高铈发光强度,但发光光谱结构没有改变.氧共掺杂质增加了  $T_d$  晶场强度,但并没有改变铈发光中心晶场对称性.

[1] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 943.  
[2] H. Ennen, J. Wagner, H. D. Muller *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 4877.  
[3] Y. S. Tang, K. C. Heasman, W. P. Gillin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 432.  
[4] B. Zhen, J. Ichel, F. Y. G. Ren *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 2842.  
[5] S. Lombardo, S. U. Campisano, G. N. van den Hoven *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 6504.  
[6] A. Polman, G. N. van den Hoven, J. S. Custer *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 1256.  
[7] J. H. Shin, G. N. van den Hoven, A. Polman, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 377.  
[8] Y. R. Shan, J. D. Dow, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 1877.  
[9] F. G. Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 2421.

## CRYSTAL-FIELD SPLITTING OF $\text{Er}^{3+}$ IN SILICON

LEI HONG-BING YANG QIN-QING WANG QI-MING

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,  
Academia Sinica, Beijing 100083)

(Received 17 July 1997; revised manuscript received 14 October 1997)

### ABSTRACT

Rare earth element of erbium implanted into silicon was studied by photoluminescence, and nine spectral lines were observed. The analysis of the symmetry of crystal field shows that the nine spectral lines come from the crystal-field splitting of the transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . We conclude that the symmetry of the two low-energy excited (initial) state levels, in order of increasing energy, are  $\Gamma_8$  and  $\Gamma_6$ , from which to the splitting state levels of  $^4\text{I}_{15/2}$  nine radiative transitions are allowed. Oxygen codopants can increase greatly the PL intensity of  $\text{Er}^{3+}$ , but the spectral features are similar, indicating oxygen codopants can enhance the intensity of  $T_d$  crystal field rather than change the  $T_d$  symmetry of the crystal field on the  $\text{Er}^{3+}$  sites.

PACC: 7855; 7170