

电子材料

科研开发、生产加工技术
与质量检测标准实用手册

主编 毕 荣 杨琨超

金版电子出版公司

电子材料科研开发、生产加工 技术与质量检测标准 实用手册

主编：杨琨超 毕荣

(第二卷)

金版电子出版公司

第十六章 光电子材料

随着社会的发展,社会的信息量和信息交流的迫切性急速增长,迅速提高信息的传输、存储和处理速度已成为信息社会发展的首要课题。光作为更高频率和速度的信息载体,正在得到日益广泛的应用。

尽管光在古老的年代就已作为信息传输手段得到应用(如烽火台、信号灯、灯塔等),但真正得到大规模应用还是在 20 世纪中期以后。随着激光的出现,光通信、光存储和光信息处理等学科开始迅猛发展;特别是 70 年代低损耗光纤的研制成功,在通信行业引发了全新的革命,信息交流速度得以成倍增长;80 年代光盘存储材料取得突破性进展,使光信息存储走入了千家万户,光电产业从此成为消费类电子产业的主要支柱,并由此引发光存储与磁存储的竞争。随着各类光功能材料和器件的研制开发,光信息的调制处理能力已有了很大的提高,光计算机的各项单元材料、元件及技术日趋成熟。可以预计,光学信息工程将在 21 世纪发挥巨大作用,而材料和元件技术的发展将成为这一领域的主要推动力。

本章将主要从光信息领域分类的角度,介绍固体激光材料、半导体发光材料、光导纤维材料和透明导电材料。

第一节 固体激光材料

一、激光的特点及发光原理

光学信息技术在近数十年来得到的重大发展跟激光技术的发展密切相关。激光与普通光的根本区别在于激光具有极高的光子简并度(即处于同一量子态中的光子数)。一般光源的光子简并度小于 10^{-3} ,即平均在 1000 多个量子态中才有一个光子。而在激光的一个量子态中,可多达 10^{17} 个光子。正因为如此,激光表现出一系列优异性能:

(一)方向性好,亮度高,能量集中,可在微米大小圆斑内产生几万乃至几百万摄氏度的高温;

(二)单色性好,谱线宽度小于 10^{-17}m ,这是普通光源光谱线所无法比拟的;

(三)相干性好,即相干长度很长,激光束的相干长度比普通光束要长数十倍,甚至数百倍;

(四)激光传递信息的容量大,低简并度的普通光束相当于噪声光,不可能传递大容量信息,只有简并度高的激光束才能实现微波和光通信;

(五)高简并度的强激光,其场强远大于分子、原子内的库仑场强,跟物质发生相互作用时,会引起倍频、和频、差频等许多新的物理效应。

激光的特点是由其发光机制决定的。普通光源的发光机制主要是自发辐射,而从激光器中射出的激光却主要由受激辐射产生。当频率为 f 的光子作用在具有相同能级的原子系统时,将发生两个不同作用:一是当光子与已处于高能级的激发原子作用时,会产生受激辐射,光子增殖;二是当光子与低能级原子作用时,低能级原子被激发到高能级,入射光子被吸收,光子数减少。因此,当光子射入原子系统时,系统使光子增殖还是减少,完全取决于该原子系统中处于高能态与低能态原子的比率。若以 N_1 和 N_2 分别表示系统中处于低能态和高能态的原子数,则当 $N_1 > N_2$ 时,光被吸收;反之, $N_1 < N_2$, 光便增殖。原子的能级分布遵循于玻耳兹曼统计:

$$N = N_0 e^{-E/kT}$$

即在通常的热平衡条件下, N_1 总是大于 N_2 的。为了使受激辐射成为主导,必须使高能级粒子数超过低能级粒子数,即所谓要求实现“粒子数反转”。激光材料(激光工作物质)实质上就是具有适当的能级结构,可实现粒子数反转(通过对其激励,使粒子从低能级跃迁至高能级,通常称为“光泵”)的工作物质。

固体激光材料就它们的基质结构可分为两大类:激光晶体和激光玻璃。激光晶体材料的基质为晶体,即有序结构的固体;而激光玻璃材料的基质则为玻璃,即无序结构的固体。以下对这两种材料分别进行介绍。

二、激光晶体

(一)激光晶体的基本结构及性能要求

激光晶体是品种最多、应用最早的激光工作物质。根据晶体的组成和激光激发过程中所起的作用,材料结构可分为两个部分。组成晶格的主组分称为基质晶体,其作用主要是为激活离子提供一个适当的晶格场。另一部分是发光中心,实际上是少量掺杂离子,称为激活离子。激光的波长主要取决于激活离子的内部能级结构。但基质晶体、激活离子浓度和温度等因素均对激光波长有影响,这些因素发生变化,激光器的输出波长也将发生变化。这是因为激活离子受到不同晶格场的作用,其光谱性质便发生变化,激光波长也有差别。离子在晶格场中,其能级的大部分简并态将发生分裂,这便影响了激活离子的能级结构,出现精细光谱。同时,激活离子与晶格声子的相互作用,也将影响光谱线宽和非辐射弛豫过程。另一方面,材料的物化性质主要决定于基质晶体,然而,掺入激活离子也将影响其结构稳定性和晶体热学性质等。

1. 基质晶体的基本类型

(1)氟化物晶体。这类晶体熔点较低,易于生长单晶,是早期研究的激光晶体材料,如 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 LaF_3 、 MgF_2 等。但是,它们大多要在低温下才能工作,所以现在较少应用。

(2)含氧金属酸化物晶体。这也为较早研究的激光晶体材料之一。它也以三价稀土离子为激活离子,掺杂时需要电荷补偿,是一种四能级机构的工作物质。在激光连续器件和高重复率器件中,这类晶体是早期主要使用的激光物质,如 CaWO_4 、 CaMoO_4 、 LiNbO_3 、 YVO_4 、 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 等。

(3)金属氧化物晶体。这类晶体是(如 Al_2O_3 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 YAlO_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 等)掺入三价过渡族金属离子或三价稀土离子所构成的激光晶体,应用较广,研制最多。掺杂时不需电荷补偿。但它们熔点均高,制取优质单晶都较困难。

2. 激活离子的基本类型

(1)过渡族金属激活离子。在这类离子(如 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等)中,3d 壳层的电子无外层电子的屏蔽,直接受基质晶体晶格场和外界场的影响。因此,在晶体中,这类离子的能级分布和性质跟自由离子有显著的差别。

(2)三价稀土激活离子。这类离子有 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 等,它们由于在 4f 层电子外有 5s 和 5p 外层电子的良好屏蔽作用,故在不同晶体中的稀土离子,其光谱跟自由离子很近似,但它们的发光谱线数目较多,能量分散,且对光泵的能量吸收很弱。所以在使用这类激活离子时,为有效地利用光泵能量,需要掺入高浓度的激活离子,然而因荧光的浓度猝灭效应,掺杂浓度不能过高。此外,这类离子的吸收光谱很窄,要求有光谱匹配良好的光源。现有的三价稀土离子激光器均为四能级机制。

(3)二价稀土激活离子。这类离子有 Sm^{2+} 、 Er^{2+} 、 Tm^{2+} 、 Dy^{2+} 等,它们的 4f 壳层比三价离子多一个电子,这便使其 5d 的能量降低。于是,相应于 4f-5d 跃迁的吸收带就处于可见光区域内。对于大多数二价稀土离子来说,激光辐射一般是处于红外波段。但这类离子不太稳定,特别在受高能辐射时,容易变价或产生色心,致使激光输出特性变差。

(4)锕系激活离子。这类离子有 U^{3+} 等。锕系元素与镧系元素相似,只是锕系离子 5f 较镧系离子 4f 轨道半径大,与其外层电子层的屏蔽作用较弱,于是晶体中锕系离子的光谱能级与自由离子有较显著的差别。它对光泵能量吸收的能力较强。可是,这类元素大多是人工放射性元素,不易制备,而且有放射性,处理复杂。因此,只有 U^{3+} 曾有应用。

3. 性能要求

激光晶体通常用于产生大功率激光。从激光器原理出发,作为激光工作物质的激光晶体应满足以下性能要求:

(1)荧光 linewidth ($\Delta\gamma$)。若荧光 linewidth 较窄,则光泵阈值便小,有利于做连续器件。然而,对大功率、大能量输出器件,却反而要求 $\Delta\gamma$ 宽一些,以便减小自振,增加储能。荧光宽度主要取决于声子杂质相互作用的大小和基质的声子频谱分布。在声子杂质相互作用较小、声子密度小、德拜温度高的物质中 $\Delta\gamma$ 较窄。

(2)荧光寿命(τ)。对荧光寿命的要求较复杂, τ 短可使光泵辐射阈值能量小,但却限制了振荡能量的提高。对光泵水平较低而接近阈值者, τ 应小些,以便获得较低的光泵阈

值能量和较大的振荡输出能量。反之,对很高水平的光泵言之,则要求 τ 大些,以利于有较多的粒子数反转,从而获得较大的振荡能量。对于巨脉冲激光器,为了增加储能,亦望具有较大的 τ 值。

(3)荧光量子效率、能态转换效率、激光带宽度、吸收系数。这些值均要求尽量地大些,以利于充分利用激光源的能量。一般来说,基质结合键越大,激活离子的荧光亮度就越强;配位离子半径小,配位体电子亲和力小。公有化电子多,则荧光强度大。

(4)振荡波长。振荡波长越短,阈值能量便大,振荡越难发生。

(5)基质内部损耗。该值要小,基质在光泵光谱区域内透明度要高,在激光发射的波段上需无光吸收。此外,与内部损耗有关的光学均匀性应高,以免光通过介质后产生波面变形和光程差、振荡阈值升高、效率下降等不良情况。

(6)热光系数。激光器工作时,各种原因将导致工作物质温度升高,这种温度升高所引起的激光器输出波长的相对变化称为热光系数。它表征了激光材料的热光稳定性,其值越接近于零,材料的热光稳定性越佳。

(7)理化性能。激光材料应具有良好的物理、化学性能。对这些性能的要求主要是:热膨胀系数要小,弹性模量要大,热导率要高,化学价态和结构组分要稳定,光照稳定性要好等。

(8)能级结构。从降低阈值和提高效率来看,四能级结构要优于三能级,易于建立亚稳态与终态能级间的粒子数反转。此外,还希望非辐射弛豫快。非辐射过程实质上是发射声子的过程,基质声子截止能量高,则发射声子数少,无辐射跃迁几率便大。

(9)材料长度。为了超过临界振荡所需的最小反转粒子数,材料要有足够的长度。

(二)典型激光晶体材料

要得到十全十美的激光晶体材料是极其困难的,只能根据实际要求,选取符合主要条件的材料。以下着重介绍两种最成熟的典型激光晶体。

1. 红宝石激光晶体

它是以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶为基质, Cr^{3+} 为激活离子组成的晶体激光材料。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属六方晶系,其物化性质列于表16-1中。红宝石中 Cr^{3+} 的能级示于图16-1。铬原子的外层电子为 $3d^54s^1$ 。将铬原子掺杂到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格中后,铬原子失去 $3d^5,4s^1$ 三个电子,只剩下 $3d^3$ 三个外层电子,成为 Cr^{3+} 。从激光器对工作物质的物化性能和光谱性能要求来看,红宝石激光晶体堪称一种较为理想之材料。它在激光领域中应用很普遍,现常用作大功率激光器的工作物质。尤其用以产生可见光区域输出激光的材料,它是一种极有价值的晶体工作物质。

表 16-1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的物化性质

熔点/℃	沸点/℃	分子质量	密度/(g/cm ³)	弹性模量 /(kgf/cm ²)	抗张温度 /(kgf/cm ²)	抗压强度 /(kgf/cm ²)
2050	220	101.9	3.98	3.84×10^{-6}	4160	14800(⊥光轴) 2600(//光轴)

熔点/℃	沸点/℃	分子质量	密度/(g/cm ²)	弹性模量 /(kgf/cm ²)	抗张温度 /(kgf/cm ²)	抗压强度 /(kgf/cm ²)
热膨胀系数(室温) /℃ ⁻¹		热导率 ^① /[cal/(℃·cm·5)]		硬度 (0 莫氏)	比热容 /[kcal/(g·℃)]	溶解度(水) /%
6.7×10 ⁻⁶ (//光轴) 5.0×10 ⁻⁶ (⊥光轴)		0.1(室温) 0.16(30K)		9	0.1813	0.000098
介电常数 ε				dn/dt(λ=7000Å)		折射率(λ=7000)
11.53(9.53)				11×10 ⁻⁶		n ₀ (E⊥C)1.763;n _e (E//C)1.755

① 1 cal = 4.1868 J; 1 kcal = 4.1868 kJ; 1 kgf/cm² = 9.80665 × 10⁴ Pa。

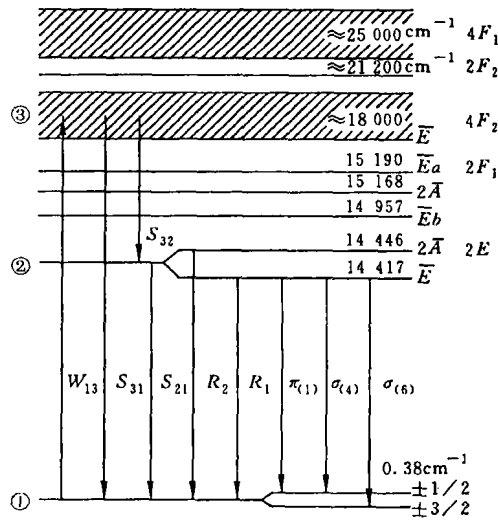


图 16-1 红宝石的能级简图

2. 钕-钇铝石榴石激光晶体(Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂)

钇铝石榴石(YAG)属立方晶系,其物化性质列于表 16-2 中。Nd³⁺:YAG 激光跃迁能级属于四能级系统。Nd³⁺在 YAG 中的能级(用波数表示)见图 16-2 所示。Nd³⁺:YAG 晶体的效率和光束破坏阈值都较高,热导性能亦佳。现有 Nd³⁺:YAG 连续激光器最大输出已超过 1kW;重复频率达 5000 次/s,每次输出功率在 1kW 以上,重复频率为 30 次/s 的巨脉冲输出已达 10⁸W 的水平。为此它得到广泛应用,现已实现了具有 1.06、0.318、0.946μm 等波长的振荡输出。若使用调解晶体的倍频技术又可分别得到 0.53、0.159、0.473μm 等可见光波段的输出,进一步扩大了它的应用范围。

表 16-2 钇铝石榴石的物理化学性质

名称	数值	含 Nd 量(摩尔分数)(%)
组成	$Y_3Al_5O_{12}$	
相对分子质量	593.7	
晶体结构	立方, I_h3d 空间群, $a_0 = 12.002\text{\AA}$	
(莫氏)硬度	8~8.5	
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	1.950	
密度/(g/cm^3)	4.55	
热导率/($\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0.14	0.725
比热容/($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	88.8	0.725
热扩散/($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	0.050	0.725
热膨胀系数/($10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	6.9	0.725
折射率(n)	1.823	0.725
$(dn/dt)/(\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$	7.3	0.725
介电常数($\rho_{\infty} = 3.65$)	$\epsilon = 11.7$	0.725
色泽	纯时无色, 掺钕时粉紫色	
光学均匀性 * *	一根 $\phi 9.5\text{mm} \times 76.2\text{mm}$ 的棒在 He-Ne 激光器的吐曼-格林干涉仪中可观察到产生一根条纹	0.9
光吸收/(cm^{-1})	0.2%	
化学性质	不溶于 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 、 HF ; 溶于 H_3PO_4 高于 250°C , PbOPbF_2 高于 550°C 时共熔	≈ 1

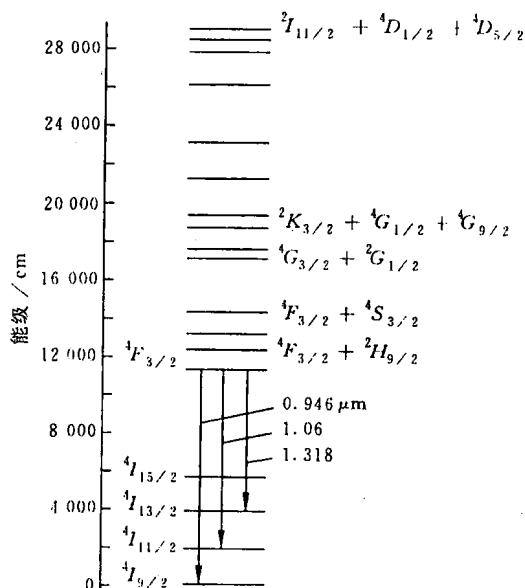
(三) 激光晶体发展

激光晶体至今虽已发现达近百种,然而,现对激活离子、基质晶体和激光振荡之间的规律尚不很清楚,对激光晶体的研究还缺乏理论指导,大多只是从实验和经验出发,以荧光晶体和光学晶体为基础进行探索。目前,正在研究中被认为较有前途的激光晶体有以下几种。

1. 钇铝酸钕晶体($\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$)。这种晶体在 1969 年首次研制而成,被认为是用作获得线性偏振激光和参量振荡的较理想的材料。

2. 钕氟磷酸钙($\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$)。该晶体出现于 1968 年,其阈值低、效率高,晶体易于生长。因此,它引起了普遍重视。

3. 硅氧磷灰石(SOAP)晶体。其通式为 $\text{MeLn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, 其中, Me 为二价碱金属(如

图 16-2 Nd^{3+} 在钇铝石榴石中的能级

Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+});Ln 是三价稀土离子(如 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+})。与氟磷酸钙(FAP)相比,这种基质晶体改变了激活离子的区域离子环境,从而提高了储能容量,并改善了材料的强度和热学性能,同时亦保留了 FAP 的高效率特性。现已有激光输出的硅氧磷灰石(SOAP)如 $\text{Nd}^{3+}:\text{SrLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 、 $\text{Ho}^{3+}:\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 等。

4. 硫化氧化镧晶体($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, 简写 LOS)。这类晶体具有较高的输出效率,如 $\text{Nd}^{3+}:\text{LOS}$ 的连续激光输出效率是 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 的 8~12 倍。在 LOS 同类物质中还有 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 。

5. 钕铌酸锂($\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$)。它是一种既能产生激光又有非线性效应的晶体,但因激光性能并不佳,故目前一般不作激光晶体,而只用其非线性效应做调制晶体。以铌酸锂为基质的激光晶体还有: $\text{Ho}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Tm}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ 。

三、激光玻璃

(一)激光玻璃的主要特点

激光玻璃的基质材料是玻璃,它使激活离子的行为与在晶体中有所不同:晶体基质对激活离子的影响主要取决于晶格场的作用,而玻璃基质却主要决定于玻璃介质的极化作用。于是,表现出来的光谱特性便有差异。在光谱和热学性能上,激光玻璃与激光晶体相比,主要有以下主要区别:

1. 由于在玻璃基质中的激活离子与配位体之间不仅存在着离子键的相互作用,而且还有一定的共价键作用,因此,玻璃基质对激活离子的影响要比晶体为大。例如: Cr^{3+} 在 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体基质中能出现特征荧光,而在玻璃中,基质的极化作用破坏了 Cr^{3+} 的 3d 能

级跃迁过程,故不出现荧光。只有稀土激活离子,因其有 $4f$ 层电子的较好屏蔽,才易于在玻璃基质中得到较窄的荧光。

2. 玻璃基质的网络体是无序结构,激活离子在网络中所处的位置是不等价的,因此,受配位场的作用与晶体中不一样。这引起处于不同环境中的离子发生不同的能级移动,故其出现的是各个离子跃迁过程的总谱线,亦即一系列中心频率稍有差别的离子线的叠加,离子的谱线加宽主要是非均匀加宽,一般来说,玻璃材料的激光阈值较高,但其储能容量则比晶体材料大。

3. 玻璃的热学性能较晶体的要差,它的热膨胀系数(约 $10 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$)要比晶体(红宝石: $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$;石榴石: $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)大三个数量级,所以玻璃材料的受热畸变更严重。此外,因玻璃的热导率甚小,在室温时仅为 $0.0084\text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C})$,要比晶体小一个数量级[红宝石: $0.322\text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C})$;石榴石: $0.126\text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C})$],这便影响它的冷却。

4. 玻璃具有某些不同于晶体材料的特点。例如:易于获得高光学质量和大尺寸材料;各向同性,且能均匀掺入高浓度激活离子;玻璃的性质随其成分能在很大范围内变化等。所以激光玻璃极受重视,发展很快。

激光玻璃的光谱特性主要决定于稀土离子的性质,但玻璃基质对激活离子的影响亦不容忽视。在玻璃中,如 Si^{4+} 、 B^{3+} 、 P^{5+} 等电场强度较大的阳离子将与较易极化的 O^{2-} 、 F^{-} 等阴离子结合成极性共价键低配位数的多面体,如四面体和三角体。各多面体间连成结构键,形成玻璃网络。这些离子称为玻璃网络形成体。一些电场强度较低的离子(如碱金属离子(M^{+})、碱土金属离子(M^{2+})、稀土离子等),则以离子键和高配位数状态处于结构网络的空隙,被称为网络外体。如图 16-3 所示。玻璃结构的特点为近程有序而远程无序,即结构单元是规则的,如 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体,而各单元之排列却是紊乱的。目前,对于稀土离子在玻璃中的能级结构,研究尚不充分,仅对 Nd^{3+} 等少数离子有较系统的分析。

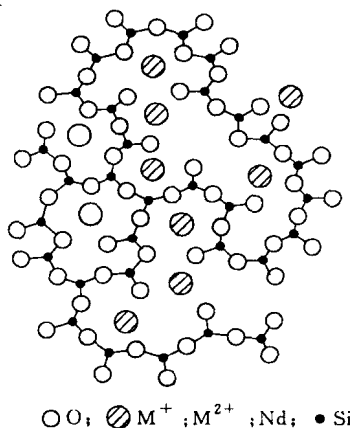


图 16-3 玻璃网络结构示意图

(二)实用的激光玻璃系统

在激光玻璃中,最重要的是钕玻璃。 Nd^{3+} 几乎能在所有的无机玻璃中产生荧光,在许多玻璃系统中都得到了受激发射。但具有实用意义的玻璃基质却只有以下玻璃系统。

硅酸盐系统玻璃

一般用于高能和高功率输出激光器,它是目前使用范围最广的激光玻璃。按成分来看,有 $K_2O - BaO - SiO_2$ 系统的钡冕玻璃、 $R_2O - CaO - SiO_2$ 系统的钙冕玻璃(R 为碱金属)和 $Li_2O - CaO(MgO) - Al_2O_3 - SiO_2$ 系统的高弹性玻璃等。硅酸盐系统钕玻璃具有荧光寿命长、量子效率高、物化性能好(失透倾向小、化学稳定性好、机械强度高)、生产工艺较简单且较成熟等特点。

第二节 半导体发光材料

从前面已知,半导体中的电子可以吸收一定能量的光子而被激发。同样,处于激发态的电子也可以向较低的能级跃迁,以光辐射的形式释放出能量。也就是电子从高能级向低能级跃迁时,伴随着发射电子。这就是半导体的发光现象。

产生光子发射的主要条件是系统必须处于非平衡状态,即在半导体内需要有某种激发过程存在,通过非平衡载流子的复合,才能形成发光。根据不同的激发方式,可以有各种发光过程:如电致发光、光致发光和阴极发光等。本节只讨论半导体的电致发光,也称场致发光。这种发光是由电流(电场)激发载流子,将电能直接转变成光能的过程。

一、辐射跃迁

半导体材料受到某种激发时,电子产生由低能级向高能级的跃迁,形成非平衡载流子。这种处于激发态的电子在半导体中运动一段时间后,又回到较低的能量状态,并发生电子—空穴对的复合。复合过程中,电子以不同的形式释放出多余的能量。从高能量状态到较低的能量状态的电子跃迁过程,如图 16-4 所示,主要有以下几种:

1. 有杂质或缺陷参与的跃迁。导带电子跃迁到未电离的受主能级,与受主能级上的空穴复合,如图 16-4 中的过程 a;中性施主能级上的电子跃迁到价带,与价带中空穴复合,如图 16-4 中的过程 b;中性施主能级上的电子跃迁到中性受主能级并与其上的空穴复合,如图 16-4 中的过程 c。

2. 带与带之间的跃迁。导带底的电子直接跃迁到价带顶部,与空穴复合,如图 6-18 中的过程 d;导带热电子跃迁到价带顶与空穴复合,或导带底的电子跃迁到价带与热空穴复合,如图 16-4 中的过程 e。

3. 热载流子在带内跃迁。如图 16-4 中的过程 f。

上面提到,电子从高能级向低能级跃迁时,必然释放一定的能量。如跃迁过程伴随着放出光子,这种跃迁称为辐射跃迁。必须指出,以上列举的各种跃迁过程并非都能在同一材料和相同条件下同时发生,更不是每一种跃迁过程都辐射光子(不发射光子的所谓无辐射跃迁,将在下面讨论)。但作为半导体发光材料,必须是辐射跃迁占优势。

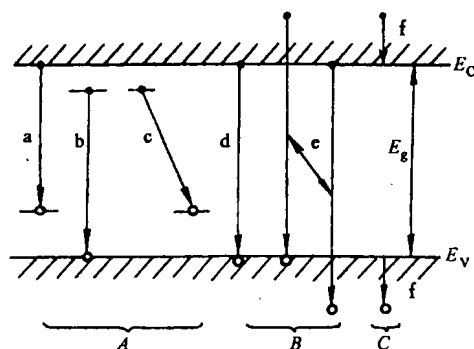


图 16-4 电子的辐射跃迁

(一)本征跃迁(带与带之间的跃迁)

导带的电子跃迁到价带,与价带空穴相复合,伴随着发射光子,称为本征跃迁。显然这种带与带之间的电子跃迁所引起的发光过程,是本征吸收的逆过程。如图 16-5(a)所示,对于直接带隙半导体,导带与价带极值都在 k 空间原点,本征跃迁为直接跃迁。由于直接跃迁的发光过程只涉及一个电子—空穴对和一个光子,其辐射效率较高。直接带隙半导体,包括 II-VI 族和部分 III-V 族(如 GaAs 等)化合物,都是常用的发光材料。

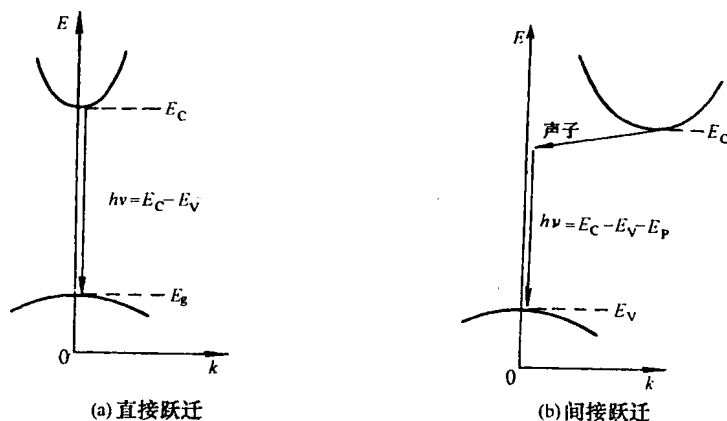


图 16-5 本征辐射跃迁

如图 16-5(b)所示,间接带隙半导体中,导带和价带极值对应于不同的波矢 k ,这时发生的带与带之间的跃迁是间接跃迁。在间接跃迁过程中,除了发射光子外,还有声子参与。因此,这种跃迁比直接跃迁的几率小得多,Ge, Si 和部分 III-V 族半导体都是间接带隙半导体,它们的发光比较微弱。

显然,带与带之间的跃迁所发射的光子能量与 E_g 直接有关。对直接跃迁,发射光子的能量至少应满足

$$h\nu = EC - EV = E_g$$

对间接跃迁,在发射光子的同时,还发射一个声子,光子能量应满足

$$h\nu = EC - EV - E_p$$

式中, E_p 是声子的能量。

(二) 非本征跃迁

电子从导带跃迁到杂质能级, 或杂质能级上的电子跃迁入价带, 或电子在杂质能级之间的跃迁, 都可以引起发光, 这种跃迁称为非本征跃迁。对间接带隙半导体, 本征跃迁是间接跃迁, 几率很小。这时, 非本征跃迁起主要作用。

下面着重讨论施主与受主之间的跃迁, 如图 16-6 所示。这种跃迁效率高, 多数发光二极管属于这种跃迁机理。当半导体材料中同时存在施主和受主杂质时, 两者之间的库仑作用力使受激态能量增大, 其增量 ΔE 与施主和受主杂质之间距离 r 成反比。当电子从施主自受主跃迁时, 如没有声子参与, 发射光子能量为

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 Y}$$

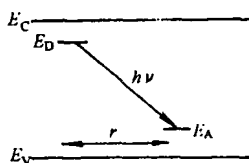


图 16-6 施主与受主间的跃迁

式中, E_D 和 E_A 分别代表施主和受主的束缚能, ϵ_r 是母晶体的相对介电常数。

由于施主和受主一般以替位原子出现于晶格中, 因此 r 只能取以整数倍增加的不连续数值。实验中也确实观测到一系列不连续的发射谱线与不同的 r 值相对应 (例如, GaP 中 Zn 和 Te 杂质间的跃迁发射光谱)。从上式可知 r 较小时, 相当于比较邻近的杂质原子间的电子跃迁, 得到分列的谱线; 随着 r 的增大, 发射谱线越来越靠近, 最后出现一发射带。当 r 相当大时, 电子从施主向受主完成辐射跃迁所需穿过的距离也较大, 因此发射随着杂质间距离增大而减少。一般感兴趣的是比较邻近的杂质对之间的辐射跃迁过程, 现以 GaP 为例作定性分析。

GaP 是一种 III-V 族间接带隙半导体, 室温时禁带宽度 $E_g = 2.24\text{eV}$, 其本征辐射效率很低, 它的发光主要是通过杂质对的跃迁。实验证明, 掺 Zn 和 O 的 p 型 GaP 材料在 1.8eV 附近有很强的红光发射带, 其发光机理大致如下: 掺 O 和 Zn 的 GaP 材料, 经过适当的热处理后, O 和 Zn 分别取代相邻近的 P 和 Ga 原子, O 形成一个深施主能级 (导带下 0.896eV 处), Zn 形成一个浅受主能级 (价带以上 0.064eV 处)。当这两个杂质原子在 p 型 GaP 材料中处于相邻格点时, 形成一个电中性的 Zn-O 络合物, 起等电子陷阱作用, 束缚能为 0.3eV。GaP 中掺入 N 后, N 取代 P 也起等电子陷阱作用, 其能级位置在导带下 0.008eV 处。图 16-7 表示 GaP 中几种可能的辐射复合过程。

1. Zn-O 络合物俘获一个电子, 邻近的 Zn 中心俘获一个空穴形成一种激子状态。激子的“消灭” (即杂质俘获的电子与空穴相复合), 约发射 660nm 左右红光。这一辐射复合过程的效率较高。

2. Zn-O 络合物俘获一个电子后, 再俘获一个空穴形成另一种类型的束缚激子, 其空

穴束缚能级 E_h 在价带 0.037eV, 这种激子复合也发射红光。

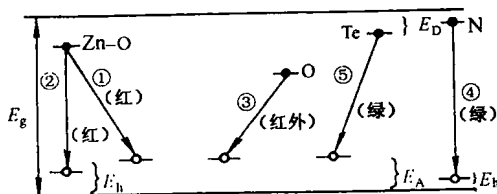


图 16-7 GaP 的辐射复合

3. 孤立的 O 中心俘获的电子与 Zn 中心俘获的空穴相复合, 发射红外光。

4. N 等电子陷阱俘获电子后再俘获空穴形成束缚激子, 其空穴束缚能级 E_h 在价带之上 0.011eV 处, 这种激子复合后发绿光。

5. 如 GaP 材料还掺有 Te 等浅施主杂质, Te 中心俘获的电子与 Zn 中心俘获的空穴, 发射 550nm 附近的绿色光。可见, 不含 O 的 p 型 GaP 可以发绿色光, 而含 O 的 GaP 主要发红色光。因此, 要提高绿光发射效率, 必须避免 O 的掺入。

GaP 是间接带隙半导体, 其发光也是由间接跃迁产生的。但如果将 GaP 和 GaAs 混合制成 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 晶体, 则可调节 x 值以改变混晶体的能带结构。如 $x = 0.38 \sim 0.40$ 时, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 为直接带隙半导体, 室温时, E_g 为 1.84eV ~ 1.94eV, 这时主要发生直接跃迁, 导带电子可以跃迁到价带与空穴复合; 导带电子也可以跃迁到 Zn 受主能级, 与受主能级上的空穴复合, 发射 620nm ~ 680nm 的红色光。目前 GaP 以及 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 发光二极管已被广泛应用。

二、发光效率

电子跃迁过程中, 除了发射光子的辐射跃迁外, 还存在无辐射跃迁。在无辐射复合过程中, 能量释放机理比较复杂。一般认为, 电子从高能级向较低能级跃迁时, 可以将多余的能量传给第三个载流子, 使其受激跃迁到更高的能级, 这是所谓的俄歇 (Auger) 过程。此外, 电子和空穴复合时, 也可以将能量转变为晶格振动能量, 这就是伴随着发射声子的无辐射复合过程。

实际上, 发光过程中同时存在辐射复合和无辐射复合过程。两者复合几率的不同使材料具有不同的发光效率。显然, 发射光子的效率决定于非平衡载流子辐射复合寿命 τ_r , 和无辐射复合寿命 τ_{nr} 的相对大小。通常用“内部量子效率” η_i 和“外部量子效率” η_e 来表示发光效率。单位时间内辐射复合产生的光子数与单位时间内注入的电子-空穴对数之比称为内部量子效率, 即

$$\eta_i = \frac{\text{单位时间内产生的光子数}}{\text{单位时间内注入的电子-空穴对数}}$$

因平衡时, 电子-空穴对的激发率等于非平衡载流子的复合率 (包括辐射复合和无辐射复合); 而复合率又分别决定于寿命 τ_r 和 τ_{nr} , 辐射复合率正比于 $1/\tau_r$, 无辐射复合率正

比于 $1/\tau_{nr}$, 因此, η_i 写成:

$$\eta_i = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}}$$

可见, 只有当, $\tau_{nr}\tau_r \gg$ 时, 才能获得有效的光子发射。

对间接复合为主的半导体材料, 一般既存在发光中心, 又存在其他复合中心。通过前者产生辐射复合, 而通过后者产生无辐射复合。因此, 要使辐射复合占压倒优势, 即 $\tau_{nr} \gg \tau_r$, 必须使发光中心浓度 N_L 远大于其他杂质浓度 N_i 。

必须指出, 辐射复合所产生的光子并不是全部都能离开晶体向外发射。这是因为, 从发光区产生的光子通过半导体时有部分可以被再吸收; 另外由于半导体的高折射率 (折射率为 3~4), 光子在界面处很容易发生全反射而返回到晶体内部。即使是垂直射到界面的光子, 由于高折射率而产生高反射率, 有相当大部分 (30% 左右) 光子被反射回晶体内部。因此, 有必要引入“外部量子效率” η_e 来描写半导体材料的总有效发光效率。单位时间内发射到晶体外部的光子数与单位时间内注入的电子-空穴对数之比, 称为外部量子效率, 即

$$\eta_e = \frac{\text{单位时间内发射到外部的光子数}}{\text{单位时间内注入的电子-空穴对数}}$$

对于类似 GaAs 这一类直接带隙半导体, 直接复合起主导作用, 因此, 内部量子效率比较高, 可以接近 100%。但从晶体内部实际能逸出的光子却非常少。为了使半导体材料具有实用发光价值, 不但要选择内部量子效率高的材料, 并且要采取适当措施, 以提高其外部量子效率。如将晶体表面做成球面, 并使发光区域处于球心位置, 这样可避免表面的全反射。据报道, 发红光的 Ga(Zn-O) 发光二极管, 室温下 η_e 最高可达 15%, 发绿光的 GaP(N) 的 η_e 可达 0.7%。因为晶体的吸收随着温度增高而增大, 因此, 发光效率将随温度增高而下降。

三、电致发光激发机构

这里简要说明一下 p-n 结的注入发光机构, 其他发光机构如异质结发光等可参考相关文献。p-n 结处于平衡时, 存在一定的势垒区, 其能带图如图 16-8(a) 所示。如果加一正向偏压, 势垒便降低, 势垒区内建电场也相应减弱。这样继续发生载流子的扩散, 即电子由 n 区注入 p 区, 同时空穴由 p 区注入到 n 区, 如图 16-8(b) 所示。这些进入 p 区的电子和进入 n 区的空穴都是非平衡少数载流子。

在实际应用的 p-n 结中, 扩散长度远远大于势垒宽度。因此电子和空穴通过势垒区时因复合而消失的几率很小, 它们继续向扩散区扩散。在正向偏压下, p-n 结势垒区和扩散区注入了少数载流子。这些非平衡少数载流子不断与多数载流子复合而发光 (辐射复合)。这就是 p-n 结注入发光的基本原理。常用的 GaAs 发光二极管就是利用 GaAs 的 p-n 结制得的; GaP 发光二极管也是利用 p-n 结加正向电压, 形成非平衡载流子。但

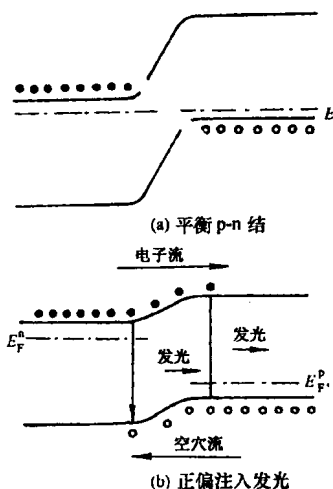


图 16-8 注入发光能带图

Gap 发二极管的发光机理与 GaAs 不同,它不是带与带之间的跃迁,而是通过杂质对的跃迁形成的辐射复合。

第三节 光导纤维材料

一、光导纤维导光原理

利用透明体传导光线,那是极古老的事了。光导纤维却还是在 20 世纪 60 年代发展起来的,至今已成为近代技术光学的一个重要分支。它的出现为实用光通信开拓了美好的前景。目前应用光导纤维的领域日趋广泛,不仅在军事上,且在电子光学、信息系统、通信设备、光学仪器、医疗器械、自动控制等方面均得到应用。

光在光导纤维中传播的基本原理是全反射,光通过两种不同媒质界面时,将发生折射,且有下列关系:

$$n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1$$

式中, n_0 、 n_1 分别为两种媒质的折射率,在此 $n_0 > n_1$; ϕ_0 和 ϕ_1 分别为入射角和折射角。光线的折射情况见图 16-9 示意。当入射角 ϕ_0 较小时, ϕ_1 即由上式确定,如图 16-9(a)所示。若加大 ϕ_0 , ϕ_1 亦随之增大。当 ϕ_0 达到 ϕ_c 时,折射线将沿着界面传播,如图 16-9(b)所示。 ϕ_c 称为临界角,这时 $\phi_1 = \pi/2$ 。若继续增大 ϕ_0 ,使 $\phi_0 > \phi_c$,则没有折射,只有反射。因为不可能存在这样的 ϕ_1 ,能使 $\sin \phi_1 > 1$,这便是全反射,如图 16-9(c)所示。光

在光导纤维中的传播就是根据全反射原理来实现的。

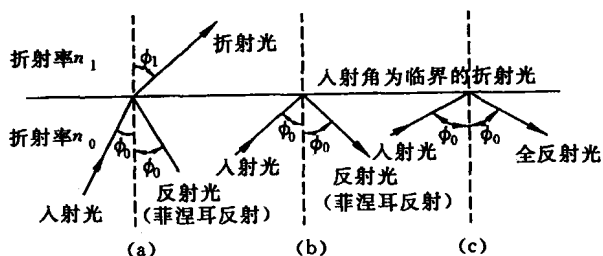


图 16-9 光的反射与折射

(a) 入射角 ϕ_0 较小; (b) $\phi_0 = \phi_c$; (c) $\phi_0 > \phi_c$ 。

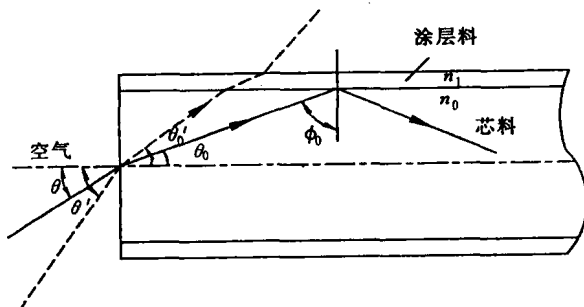


图 16-10 光在直纤维中的传输

光导纤维是由芯料(玻璃或塑料)外敷以涂层料而成,大多呈圆柱状,如图 16-10 所示。当光线以纤维轴线成 θ 角射入纤维之一端时,将在纤维内折射成 θ_0 ,继以 $\phi_0 = (\pi/2) - \theta_0$ 射至侧壁,即芯料与涂层料的界面上。若此时 ϕ_0 大于临界角 ϕ_c ,亦即:

$$\phi_0 \geq \phi_c = \sin^{-1}(n_1/n_0)$$

则在界面上产生全反射。对于一根笔直的纤维来说,射入纤维之光线将以同样角度 (θ_0) 在其内部连续反射,从光纤的一端传输至另一端,最终仍以与入射角相同的角度 (θ) 射出。若入射角过大,致使射至界面的角度 $\phi_0 < \phi_c$,那么光线会从侧壁透射出去,于是也就不会通过光导纤维传播至另一端。因此,入射光线只能在一定角度范围内才可实现光的传输。该容许的最大入射角称为纤维的受光角。根据临界角的定义 ($\sin \phi_c = n_1/n_0$) 和光的折射关系式可得:

$$n \sin \theta = \sqrt{n_0^2 - n_1^2} = NA$$

式中, θ 是纤维的受光角; $n \sin \theta$ 称纤维的数值孔径,写作 NA, 该值表征着受光角指标,它决定于芯料和涂层料的折射率之差。当 $NA \geq 1$ 时,则所有能射到纤维端面的光线都能经过纤维内部传输至另一端。一般的光导纤维,受光角大都在 $50^\circ \sim 70^\circ$ 之间。NA 值是选用芯料和涂层料的重要依据。