

稀土元素 Dy 在 MIM 隧道结发光中的作用研究*

俞建华

(南京化工学院基础科学系, 南京 210009)

孙承休 蔡益民 高中林

(东南大学电子工程系, 南京 210018)

摘 要

制备了掺稀土元素 Dy 的 MIM 隧道发光结, 得到结的发射光谱、伏安特性及对各层膜的成份分析, 结果显示 Dy 元素的加入提高了 MIM 结的发光强度. 讨论了 Dy 元素在提高 MIM 隧道结的发光效率中所起的作用.

关键词: 稀土元素 Dy, MIM 隧道结, 发光强度

1 引 言

薄膜 MIM (Metal-Insulator-Metal) 隧道结的发光现象是在 1976 年首先由 Lambe 和 McCarthy 发现的^[1]. 之后, 由于它的发光机理对研究固体中表面、界面的元激发过程^[2,3], 以及隧道结发光效应和表面增强喇曼谱 (SERS) 在物理本质上的相关性等, 引起了许多研究人员的极大兴趣^[4-6]. 特别是以其工艺简单、成本低、与半导体工艺兼容、易于集成、起始发光电压低 (约 5V), 可在室温大气中工作、发光颜色随外加偏压由红→蓝紫连续变化等特点, 有希望作成彩色阵列显示和集成系统中的微小光源, 以及利用它的逆效应可作成飞秒 (10^{-12} 秒) 数量级的光探测器等, 引起了一些发达国家科学家的兴趣^[7,8].

MIM 结的发光机理可以归结为两步发光过程^[3,9], 即首先是隧穿电流激发 MIM 结构中的表面等离极化激元 (Surface Plasmon Polariton, abbr. SPP)^[2]; 然后是 SPP 波与粗糙度耦合而发射光子. 结中 SPP 的强度直接影响 MIM 隧道结的发光强度. 为了提高 MIM 隧道结的发光效率, 曾采用加入小颗粒的结构^[10,11]、以 CaF_2 (或 MgF_2) 作基底膜^[10,12]、或采用全息光栅不基底^[13]等方法, 得到的发光效率 (光功率/输入电功率) 为 10^{-5} 数量级. 稀土元素镝 (Dy) 原子的外层电子结构为 $4f^{10}6s^2$, 具有较小的功函数, 考虑到下列因素: (1) 材料的物理、化学性质及购置的方便性, (2) 真空热蒸发工艺的可行性、方便性, (3) Dy 本身具有丰富的发射谱线, 我们将 Dy 元素引入 MIM 隧道发光结. 本文报告了采用掺入 Dy 元素以提高发光效率的方法.

* 本课题 1991 年获国家自然科学基金资助

1994 年 4 月 25 日收到

2 实 验

2.1 样品制作

先用红粉(CeO)、玻璃洗液分别对载玻片表面进行抛光和更新处理,按电真空工艺进行仔细清洗后烘干,在油扩散泵真空镀膜系统中,蒸镀一层 MgF_2 条形基底膜(真空度 4×10^{-5} Torr, 99.99% MgF_2); 随之蒸一层 Al 电极层(真空度 2×10^{-5} Torr, 99.99% Al). Al 膜在室温空气中自然氧化形成薄而致密的氧化膜,再在其上蒸一 Au 条状层(真空度 5×10^{-5} Torr, 99.99% Au),与 Al 条垂直构成一组 $3.5 \times 3mm^2$ 的 glass- MgF_2 -Al- Al_2O_3 -Au 发光结. 在蒸金前需于 Al_2O_3 边缘上蒸一层 MgF_2 膜,可以减少边角漏电,并提高耐压,如图 1(a)所示. 如果在 Al_2O_3 上蒸一层极薄的稀土元素 Dy(3×10^{-5} Torr),则形成掺 Dy 元素的 MIM 隧道发光结 glass- MgF_2 -Al- Al_2O_3 -Dy-Au, 如图 1(b)所示.

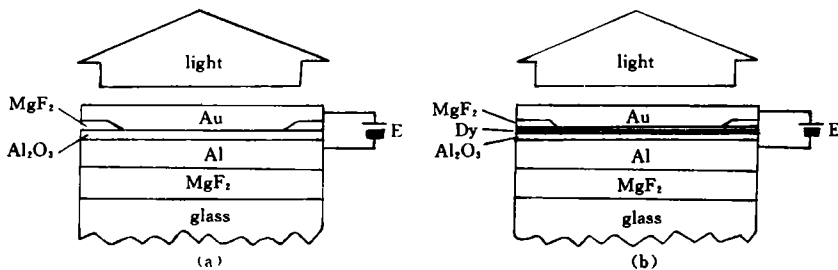


图 1 MIM 光发射隧道结

(a) glass- MgF_2 -Al- Al_2O_3 -Au, (b) glass- MgF_2 - Al_2O_3 -Dy-Au

Fig. 1 The structures of light emitting tunnel junction.

(a) glass- MgF_2 -Al- Al_2O_3 -Au,

(b) glass- MgF_2 -Al- Al_2O_3 -Dy-Au.

2.2 测试

(1) 掺 Dy 和未掺 Dy 的 MIM 隧道发光结的发射光谱测量,先用双单色仪(HRD MONOCHROMATOR, JOBIN YVON DIVISION d' INSTRUMENTS S. A. FRANCE)将 MIM 结的发射光单色化,然后用光子计数器(MODEL1109, PRINCETON APPLIED RESEARCH)记录某一波长下的发射光子数. 用记录仪(IF4000, ifelec, FRANCE)记录某一时间间隔 Δt 内有关波长的光子数. 改变单色仪的波长位置,便得到所需的光谱图. 测量时 Au 接电源(直流 E)的正极,Al 接负极,样品置于室温大气中.

(2) 测量 MIM 结的 $I-V$ 特性,先从 0 伏到 4 伏反复施加直流偏压,待结的性能稳定后,用四端法在室温下进行测量.

(3) MIM 结各层的成份分析,用日本电爱年华公司生产的俄歇(Auger)电子谱仪(AES-350, Auelva Co Japan)测得距离样品外表面不同深度下的 Auger 谱,得出某一深

度下各种元素的组份,画出组份随深度变化的曲线.可以大致地得到各层的厚度及杂质分布情况见图4.

3 结果与讨论

3.1 MIM 隧道结的发射光谱和 Dy 元素的作用

图2为样品 glass-MgF₂-Al-Al₂O₃-Dy-Au(和 glass-MgF₂-Al-Al₂O₃-Au)结的发射光谱,发射光谱的最大峰值在 720nm(和718nm),在634nm 处有一个次极大峰.含有 Dy 元

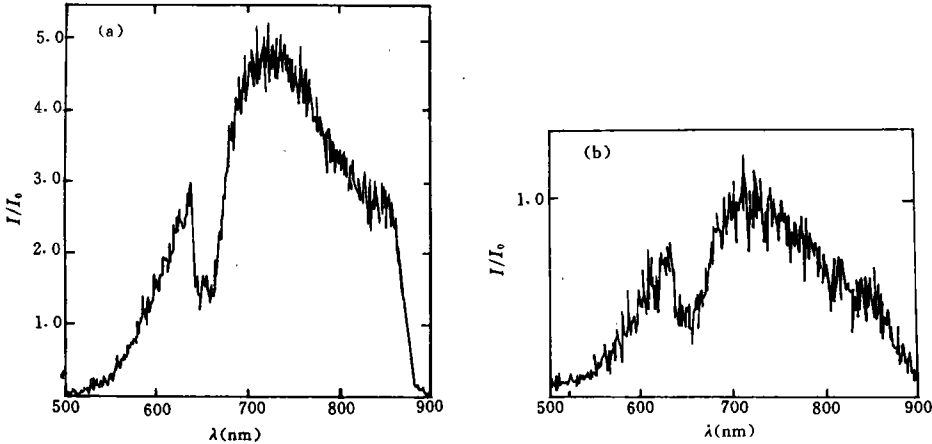


图2 MIM 隧道结的发射光谱,记录纸走纸速度20nm/cm,光子计数器 $\Delta t=1$ 秒.

(a) glass-MgF₂-Al-Al₂O₃-Dy-Au 样品,偏压5.0V,电流47mA;

(b) glass-MgF₂-Al-Al₂O₃-Au 样品,偏压5.4V,电流30mA.

Fig. 2 The emission spectra of MIM tunnel junctions.

(a)The glass-MgF₂-Al-Al₂O₃-Dy-Au is biased at 5.0V and with current 47mA;

(b)The glass-MgF₂-Al-Al₂O₃-Au is biased at 5.4V with 30mA.

素的结的发射光强是不含 Dy 元素的结的发射光强的5倍.

Dy 元素引入 MIM 隧道发光结后,将产生以下三个方面的作用:

(1) 在 Al₂O₃界面上的 Dy 元素层极薄,实际上 Dy 是以微粒状存在,相应于增加了一个微粒层.由引言可知,表面等离子极化激元(SPP)扮演着非常重要的角色,隧穿电子如何激发 SPP 及其激发效率对 MIM 结的发光有直接影响.Laks 和 Mills 提出的电流波动功率频谱密度的理论可以很好地描述激发 SPP 的过程^[13,15].该理论指出,电子在隧穿金属绝缘层界面时,其界面性质的波动(如几何形状对理想平面的偏离,绝缘层厚度及其密度的不均匀性,杂质和缺陷的存在,绝缘层介电性质的不均匀等)将导致结区内隧道电流的波动,而隧道电流波动性的加强必然导致 SPP 波激发的增强,使 MIM 结发光强度增加.这一点可由图2得到证实.

(2) Au, Al, Dy 的功函数分别为5.1eV, 4.3eV, 3.1eV^[14],可见 Dy 元素的脱出功 Au 和 Al 为低.由于 Dy 和 Au 这两种金属的功函数不同,Fermi 能级的高度不一样,因

此当 Dy 微粒与 Au 层接触时,电子将从 Fermi 能级较高的 Dy 向 Fermi 能级较低的 Au 移动,形成接触电势差,以补偿 Fermi 能级的差值. 由于 Dy 微粒几何形状及其与 Au 层接触的无规则性,导致接触电势空间分布的不均匀性. 当隧穿电子穿越 Dy 微粒与 Au 的接触界面时将导致电流空间波动的加剧. 从而使隧穿电子更有效地激发界面上的 SPP 波,由(1)可知对提高 MIM 结的发光强度有利.

(3) Dy 向绝缘层(Al_2O_3)中扩散,形成分散的 Dy 原子(或离子),成为发光中心. 在空气中自然氧化形成的 Al_2O_3 膜厚约 3nm 左右,当结加上 5 伏左右的偏压后, Al_2O_3 层中的电场强度为 $1.7 \times 10^9 \text{V/m}$,且有起伏(如由 Al_2O_3 厚度起伏引起). 原子内部场强约为 10^{11}V/m . Dy 原子的外围电子组态为 $4d^{10}5f^{10}5s^25p^6-6s^2$,二价稀土 Dy^{2+} 在 4f 层中有一个额外的电子,它减弱 5d 结构的能量,因此允许的 $4f \rightarrow 5d$ 吸收带处于可见光区域^[16]. 当 Dy 退激跃迁时将发射可见光.

稀土元素(如镱、铽、铈等)的光谱在整个可见光区有十分密集的谱线,这些谱线的间隔非常小,如果分光仪器的分辨率不高的话,看起来光谱就似乎是连续的. 对用电弧(高温)激发的各种稀土灯,在可见光区的能量分布都比较连续,但在蓝紫部分较强,红光部分稍少^[17].

与稀土灯的激发方式不同,MIM 结氧化层中的 Dy 元素(原子或离子)杂质,将受到氧化层中电磁振荡量子(即 SPP 波中慢模式^[2],其相速比自由空间中的光速小得多)的激发作用. 数值计算表明,对 Al- Al_2O_3 -Au 结,氧化层中的慢模的强度比其它界面的 SPP 的强度大得多^[3]. 慢模的 Poynting 矢量的量值 1.1eV—2.2eV 范围内,且在 1.3eV 和 1.9eV 处出现峰值^[7]. 镱元素在吸收电磁振荡量子产生跃迁辐射时,辐射光谱的能量大部分应落在 1.1eV—2.2eV(对应空气中光波长 1129nm—565nm)范围内,于是光谱中大于绿光(546.1nm)的成分相对增加,使光源的颜色偏红.

在实验中我们反复观察发现,对于加入 Dy 元素的 MIM 结样品,在同样的固定偏压或增加、减小偏压的情况下,用肉眼观察其发光颜色总是比没有加 Dy 元素的样品所发的光的颜色偏红,实验的重复性非常可靠. 也就是说加入 Dy 元素后使 MIM 结所发光的色表或色坐标发生了变化. 由图 2 可以看出光谱的蓝紫部分增加相对较少. 从图 2(a)中还可以看到,光谱谷中波长为 650nm 处有一小峰,对应的能量为 1.91eV,与 SPP 波的慢模式的 Poynting 矢量的量值的高能量峰相一致. 这里仅是从发光颜色及能量方面对 Dy 元素在氧化层中作为发光中心定性地作了初步讨论,至于 Dy 原子(或离子)作为发光中心与 SPP 波慢模式相互作用的物理过程及 Dy 元素发光的强度与 SPP 波慢模式的 Poynting 矢量的大小的定量关系,还有待于进一步的实验和理论研究.

3.2 $I-V$ 特性曲线及其负阻现象

如图 3 所示,当结的直流偏压加到某一值时,随着电压的增加,隧道电流增加很小或反而下降,形成 $dI/dV < 0$ 的区域,称为负阻现象. 对于不同的样品,负阻现象出现的位置和大小并不严格相同,这主要归因于样品制备条件的起伏. 但实际测量显示,一旦出现负阻现象,紧接着升高偏压,MIM 结一定会出现光辐射. 关于负阻现象的物理机制正在作深入的研究之中. Dy 元素掺入 MIM 结后,使结的负阻幅值减少,但结的 $I-V$ 曲线的形状大致相仿并出现微小的波纹.

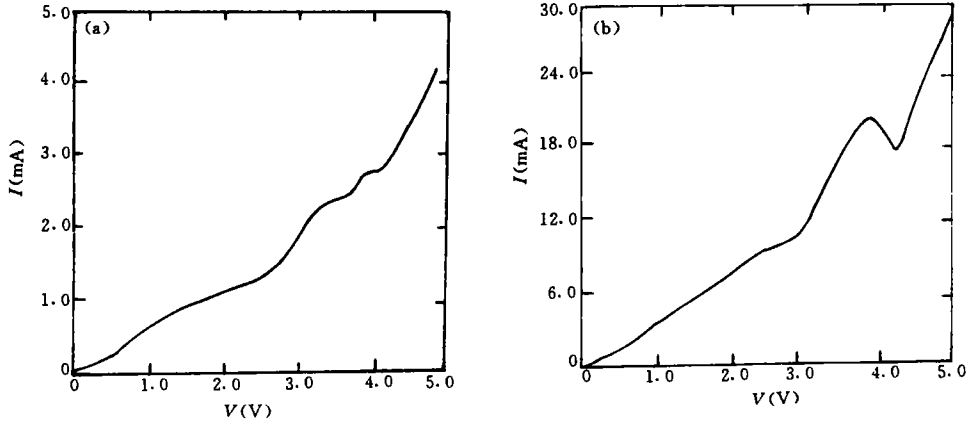


图3 MIM 隧道结的 I - V 特性曲线(在室温下测量).

(a) glass-MgF₂-Al-Al₂O₃-Dy-Au 样品, 结面积 $3.0 \times 3.5 \text{mm}^2$; (b) glass-MgF₂-Al-Al₂O₃-Au 样品, 结面积 $3.0 \times 3.5 \text{mm}^2$

Fig. 3 The current-voltage characteristics of the MIM light emitting tunnel junction at room temperature.

(a) glass-MgF₂-Al-Al₂O₃-Dy-Au, $S = 3.0 \times 3.5 \text{mm}^2$; (b) glass-MgF₂-Al-Al₂O₃-Au, $S = 3.0 \times 3.5 \text{mm}^2$.

3.3 MIM 结的结构分析

利用俄歇(Auger)电子谱仪对 MIM 结的组份分析结果如图4所示. 图中各层厚度是根据元素的含量估计得到的. 由图可知 Dy 元素在 Al₂O₃及 Al 层扩散较深, 而在 Au 层中扩散较浅. 图4还显示氧的含量较多, 这主要来自两方面的原因: 一是 MIM 结制作过程中蒸镀前除气不够及蒸镀时系统的极限真空度不够高; 二是经分析对比许多样品的测量结果后发现, Auger 系统中残留有较多的氧, 说明测量时实际真空度不够高. 另外图4中 Al₂O₃层中 Dy 元素含量似乎达一半, 这是因为一方面在氧化物中原子扩散的浓度会大于10%^[18]; 另一方面测量时还有误差. 因为 Auger 谱仪的氩(Ar)离子束剥蚀速度对金属膜约为2nm/min, 本实验中是每隔2分钟左右记录一次, 故图4对 Al₂O₃层(厚3nm左右)中各元素的成份表示是有很大大误差的. Au 层的热稳定性较好, 含有少量的氧(以游离态存在)对 Au 层的性能影响不大. 但 Al 层中氧的含量稍大, 将对 Al 作为金属的性能以及它的热稳定下降, 对 SPP 的产生和传播、器件的工作稳定性等带来不利的影响. 因此尽量减少 Al 层中氧元素的含量是提高器件性能的途径之一.

4 结 论

制备了掺有稀土元素 Dy 的 MIM 隧道发光结, 比较了掺 Dy 元素和未掺 Dy 的 MIM

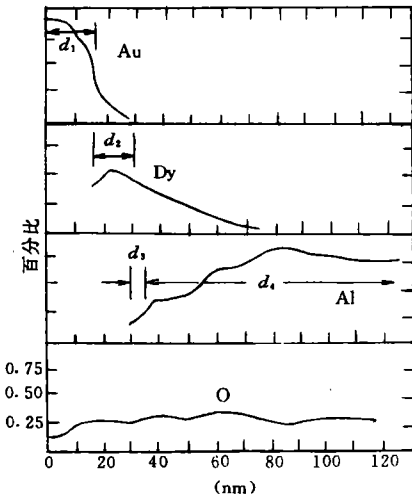


图4 MIM结各层薄膜中Au、Dy、Al、O元素所占的原子百分比与距外表面的深度的关系曲线, $d_1 \rightarrow$ Au, $d_2 \rightarrow$ Dy, $d_3 \rightarrow$ Al₂O₃, $d_4 \rightarrow$ Al. d_i 为各层膜厚度.

Fig. 4 The ingredients of the layers of MIM light emitting tunnel junction including layer Dy versus the depth from the external surface of the layer Au.

结的发射光谱及伏安特性曲线. 结果显示一层极薄的 Dy 元素引入 MIM 结后, 将在 Al₂O₃-Au 界面形成 Dy 微粒层和产生微粒层与 Au 之间接触电势的分布, 增加隧道电流波动功率频谱密度, 从而使非强性隧穿电子更有效地激发 SPP 波; 分散在 Al₂O₃层中的 Dy 元素在 Al₂O₃层中 SPP 波慢模式的激发下将形成发光中心; 从而提高发光强度约 5 倍. 伏安特性中负阻幅度减少. Auger 电子谱仪分析样品显示 Dy 元素在 Au 中扩散较浅, 在 Al 层中扩散较深, Al 层中含有一定量的、对器件性能不利的氧元素.

总之, Dy 元素对提高 MIM 结的发光效率有明显的作用, 对探索进一步提高 MIM 结的发光效率的方法是一种启示. 尽管现在 MIM 结的发光效率还很低 ($\sim 10^{-5}$), 离实用化还有一定距离, 但如果再将发光效率提高 1~2 个数量级, 即可提供一种实用的新型平板显示器.

参 考 文 献

- [1] Lambe J, McCarthy S L. Phys. Rev. Lett., 1976, **37**:923.
- [2] Maradudin A A. in Surface Polaritons, Ed. Agranovich V M, Mills D L. North-Holland, 1982:501.
- [3] Mills D L, Weber M, Laks B, in Tunneling Spectroscopy, edited by Hansma P. K. (Plenum, New York, 1982): 121.
- [4] Laks B, Mills D L. Phys. Rev., 1979, **B20**:4962.
- [5] Parvin K, Parker W. Solid State Commun, 1981, **37**:629.
- [6] Dawson P, Walmsley D G, Quinn H A *et al*, Phys. Rev., 1984, **B30**:3164.
- [7] Szentirmay Z. Prog. Quant. Electr., 1991, **15**:175.
- [8] Ushioda S, Uehara Y, Takada M *et al*, Jpn. J. Appl. Phys., 1992, **31**:L870; Uehara Y, Kimura Y, Ushioda S *et al*, Jpn. J. Appl. Phys., 1992, **31**:2465.
- [9] 蔡益民, 孙承休, 高中林, 俞建华. 发光学报, 1993, **14**(4):325.
- [10] McCarthy S L, Lambe J. Appl. Phys. Lett., 1977, **30**:427.
- [11] Hansma P K, Broida H P. Appl. Phys. Lett., 1978, **32**: 545.
- [12] Shu Q Q, Zu Z R, Lu J W. J. Appl. Phys., 1989, **66**: 6193.
- [13] Kirtley J R, Theis T N, Tsang J C. Phys. Rev., 1983, **B27**:4601.

- [14] Sze S M. *Physics of Semiconductor Devices*, second edition, John Wiley & Sons 1981, 251.
- [15] Laks B, Mills D L. *Phys. Rev.*, 1980, B21, 5175; *Phys. Rev.*, 1980, B22, 5723.
- [16] Koechner W. *Solid-State Laser Engineering*, Spinger-Verlag(1976), chap. 2.
- [17] 复旦大学电光源实验室编, 电光源原理, 上海人民出版社, 1977, 244.
- [18] Nowick A S. in *Diffusion in Crystalline Solids*, Edition by Murch G E & Nowick A S. ACADEMIC PRESS, Inc., Florida, 1984, 143.

THE ROLE OF RARE EARTH ELEMENT IN LIGHT EMISSION FROM METAL-INSULATOR-METAL TUNNEL JUNCTION

Yu Jianhua

(*Department of Basic Science, Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing 210009*)

Sun Chengxiu Cai Yimin Gao Zhonglin

(*Department of Electronic Engineering, Southeast University, Nanjing 210018*)

Abstract

A new MIM structure (Al-Al₂O₃-Dy-Au) of light emission tunnel junction on a glass slide which contains the rare earth element Dy was prepared. The emission spectra, current-voltage curves and ingredient analysis of MIM tunnel junctions were obtained. Results of experiments show that the relative intensity of light emitting tunnel junction Al-Al₂O₃-Dy-Au is obviously larger than that of Al-Al₂O₃-Au. The role of rare earth element Dy in the light emission from Metal-Insulator-Metal tunnel junction was discussed.

Key words rare earth element Dy, MIM light emitting tunnel junction, light emitting intensity