

图6 低能电子全息显微镜的示意图  
1.电子源; 2.穿孔的平面薄膜(样品放在孔上);  
3.二维的电子探测器

集非常快,能进行连续 100ns 的三维快速摄影,为观察生命的微秒级化学过程提供了新途径。低能电子的散射机制与高能电子不同,关于它的理论以及重现问题急待研究。

从基础物理的研究到高技术的开发,电子全息术在许多领域已被证明是一种高精度和高灵敏度的有效探测工具。电子全息术的最主要特点是充分利用了电子波的相位信息,这是其他电子显微术所不及的。全息的观点为电子显微工作者打开一个新的视野,将各种类型的电子显微术和全息术结合起来,不但能够继承各自的特点,又能充分利用相位信息,有可能得到

许多前所未有的发现。反射电子全息术等的研究还是刚刚起步,需要进一步从理论和实验上进行探索。

- [1] A. Tonomura, *Rev. Mod. Phys.*, **59** (1987), 639.
- [2] 吴自勤、毕林松, *物理*, **16**(1987), 723.
- [3] H. Lichte, *Ultramicroscopy*, **20** (1986), 293.
- [4] J.E. Bonevich et al., *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 293.
- [5] N. Osakabe et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L1772.
- [6] Y. Uchida and G. Lehmppuhl, *Surface Science*, **188** (1987), 364.
- [7] N. Osakabe et al., *J Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989), 2969.
- [8] A. Szoke, *AIP Conference Proceedings*, **147**(1986), 361.
- [9] J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988), 1356.
- [10] D. K. Saldin and P. L. de Andres, *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990), 1270.
- [11] 黄琦、唐景昌, *物理*, **14**(1985), 269.
- [12] G. R. Harp, D. K. Saldin and B. P. Tonner, *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990), 1012.
- [13] G. R. Harp, D. K. Saldin and B. P. Tonner, *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 9199.
- [14] C. M. Wei, T. C. Zhao and S. Y. Tong, *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990), 2278.
- [15] S. Thevuthasan et al., *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 469.
- [16] H. W. Fink, W. Stocker and H. Schmid, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 1204.
- [17] W. Bov n, *New Scientist*, **29** (1990), 30.

## 硅锗量子阱发光器件的探索

王迅 杨宇

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

介绍了提高硅发光效率的一些途径。在阐述硅锗合金发光的基础上,分析了硅锗量子阱的光致发光机理及特性,并介绍了硅锗量子阱电致发光研究的进展。

**关键词** 硅锗合金,量子阱,发光

### Abstract

In this paper various approaches to the improvement of the luminescence efficiency of Si-related materials have been summarized. Based on the introduction of luminescence from Si-Ge alloy, the photoluminescence behavior and mechanism of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  quantum wells are analysed and the progress of electroluminescence from Si-Ge quantum wells is also described.

自晶体管发明以来的 40 多年中,硅已经成为最重要的半导体材料,在微电子器件的领域中占有压倒一切的优势。但是,在制造光电子器件方面,硅一直被认为是没有前途的。因为硅是一种间接能隙材料,带间的复合跃迁要借助于声子参与,因而复合发光效率极低。尽管半导体发光二极管和激光器发展极其迅速,人们展望未来的激光技术的发展趋势时,都认为半导体激光器将要占据支配地位。但是迄今为止,所有的半导体发光二极管和激光器都是用化合物半导体制作的。在很多半导体光电子学的著作和教科书中,常常有这样的叙述:“因为硅不能用来制作光源……”<sup>[1]</sup>。尽管如此,人们并没有停止探索用硅来实现发光器件,因为目前硅的成本极其低廉,制造器件的技术非常先进,它又是人们研究得最成熟的一种材料,一旦能在这方面取得突破,其影响之大是不难想象的。有这样的看法:要在合理的价格上实现真正的大规模光电子集成,没有硅的发光器件是不行的<sup>[2]</sup>。

几十年来,人们一直梦寐以求地寻找制造硅高效发光二极管(LED)的途径。因为在硅基光电子器件中,别的无源器件如探测器、波导、调制器等都已实现,只要硅 LED 能研制成功,那么整个光电子集成便可以完全建筑在硅的基础上。这将是超大规模集成技术方面的又一次新的飞跃。

### 一、提高硅发光效率的一些途径

为实现硅的高效发光,人们作过很多探索,大致是利用了半导体的“杂质(缺陷)工程”和“能带工程”。属于前一类的有等电子中心和掺稀土;属于后一类的有利用布里渊区折叠造成的准直接能带和量子结构的限制效应。

#### 1. 等电子中心

同样是间接能隙半导体,为什么 GaP 可以是很好的发光材料呢?因为在 GaP 中掺入了

杂质氮,它会形成一种等电子中心,电子在杂质中心的局域程度很高,相应地在波矢空间中能级扩展,使跃迁的动量守恒选择定则可以满足,从而使无声子参与的垂直跃迁成为可能。等电子杂质是电中性的,即使其浓度很高,也不会促进载流子的非辐射复合,降低发光的量子效率,因而 GaP LED 的外部发光效率可以达到 0.1%—10% 的范围。

Si 中的等电子中心杂质有 S-Si, Be-Be 对等,但它们只能在低温下发光,其量子效率也很低。

#### 2. Si 中掺稀土

在 80 年代初发现,稀土 Er 掺入 Si 中可以在 1.54 $\mu\text{m}$  处得到窄的光致发光和电致发光峰,它是来自  $\text{Er}^{3+}$  离子的 4f 能级间的跃迁。这个发光波长正好和光纤的低损耗窗口匹配。但是,由于 Er 在 Si 中的固溶度低,只有  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ ,因而发光效率比较低。人们正在设法改进掺杂技术,使 Er 的浓度达到  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  以上,以及加入其他杂质(特别是氧)来提高其发光效率。

#### 3. Si/Ge 超薄超晶格的准直接能带

起先人们尝试用布里渊区折叠效应使 Si/Ge 超晶格的能带由间接能带变为直接能带,以提高发光效率。根据理论的预言<sup>[3]</sup>,在超短周期超晶格  $\text{Si}_m/\text{Ge}_n$  ( $m, n$  分别为原子层数)中,由于布里渊区折叠效应可以造成其导带能谷在波矢空间中移动。当超晶格周期  $m+n$  为 10 个原子单层时,沿(100)方向生长的超晶格,在六度简并的 Si 导带  $\Delta$  极值中,垂直于超晶格层面的两个简并能谷  $\Delta_{\perp}(2)$  将有可能折叠到布里渊区的中心  $\Gamma$  点附近,平行于超晶格层面的四个能谷  $\Delta_{\parallel}(4)$  仍留在  $\Delta$  点。适当调整超晶格中的应力分布,即在 Ge 衬底或  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金衬底上生长  $\text{Si}_m/\text{Ge}_n$  超晶格,使其中的 Si 层发生平行方向的张应变,Ge 层不应变或发生收缩应变,则  $\Delta_{\perp}(2)$  能谷的能量可以低于  $\Delta_{\parallel}(4)$  能谷,从而使超晶格成为准直接能隙材料。虽然直接能谷  $\Delta_{\perp}(2)$  的态密度不高,跃迁矩阵元

较小,理论计算的跃迁强度要比 GaAs 等直接能隙材料小得多,但它还是给予人们很大的希望。可惜的是,在实验上至今还没有可靠的结果能够证实,由这种准直接能带结构所产生的发光现象。其原因估计是:超薄层  $\text{Si}_m/\text{Ge}_n$  超晶格中界面原子互混会造成  $m$  和  $n$  偏离严格的整数,因此理想情况下的布里渊区折叠很难实现。

#### 4. 多孔硅的发光

最近,硅的发光研究又成为一个热点。这是随着多孔硅的可见光发射现象被发现而引起的<sup>[4,5]</sup>。多孔硅的光致发光具有很高的量子效率(1%—10%),电致发光也已实现。但是,由于多孔硅的制备采用的是湿化学方法,不容易与硅集成工艺相容,正在尝试用干法制备可控的纳米结构硅,但尚未取得突破性进展。

下面介绍的是由另一条途径来实现 IV 族半导体材料的发光现象。这便是利用量子阱的限制效应。美国普林斯顿大学和日本东京大学报道了用  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  多量子阱结构研制了电致发光的器件原型<sup>[6]</sup>,在室温下获得了中心波长约为  $1.3\mu\text{m}$  的发射。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  多量子阱的发光虽然是在红外波段,但它可以用于石英光纤的低损耗窗口,其工艺与硅的标准集成电路工艺相容,有可能用于芯片的光互连,并且在发光二极管的基础上进一步实现激光二极管的制作。

### 二、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 多量子阱的发光机理

Si 和 Ge 都是间接能带材料,其发光效率非常低,约在  $10^{-7}$  的量级。提高发光效率的一个途径是做成量子阱结构,在 III-V 族半导体中这是常用的办法。 $\text{SiGe}$  量子阱结构只能是以能隙较窄的  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金作为势阱, Si 作为势垒,载流子的辐射复合跃迁发生在势阱区。为了分析  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  量子阱的发光特性,我们先介绍  $\text{SiGe}$  合金材料的光致发光特性,在此基础上讨论量子阱的发光。

#### 1. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的发光

从能带结构上看,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金也是间接能隙。在  $0 < x < 0.85$  时,能带结构为类 Si 型;在  $0.85 < x < 1$  时,能带结构为类 Ge 型。随着  $x$  的增大,能隙由 Si 的  $1.155\text{eV}$  减小到 Ge 的  $0.74\text{eV}$ 。

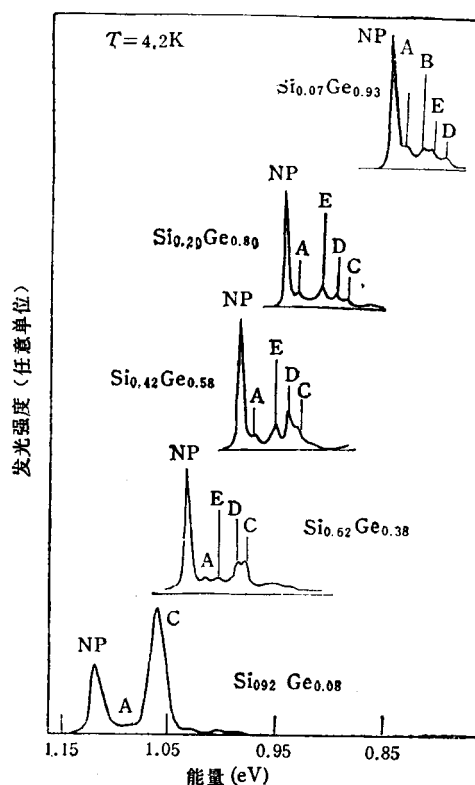


图1 不同组分  $\text{SiGe}$  合金近带边光致发射峰

图 1 是  $4.2\text{K}$  低温下,不同组分  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金的光致发光 (PL) 谱<sup>[7]</sup>。它包含了带边束缚激子峰及其声子伴线。零声子峰标记为 NP,横声学声子和纵声学声子参与的发光峰分别用字母 A, B 标记。横光学声子 (TO) 参与的发射峰较强,在图中可以分辨出由 Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge 三种不同的横光学声子模,分别用字母 C, D, E 标记。NP 峰与 C 峰的峰能间隔为  $57\text{mV}$ ,这正好是 Si 的横光学声子谱在布里渊区中  $\Delta$  点(对应于导带极值处)的值。随着合金中 Ge 的组分  $x$  增大,相应的 PL 谱图中各特征峰能位置平滑地红移。这是同  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金能隙随  $x$  增大而减小相对应的。

在一个完整的间接能隙半导体中, NP 峰是不存在的, 因为它不满足波矢守恒。但是, 在  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金中, NP 峰很强, 甚至成为主峰。这是因为在合金中, Si, Ge 原子在格点上的分布是无序的, 而 Si 和 Ge 的原子势能不同, 原子分布的无序使得局域的原子势偏离合金的平均势, 因而载流子受到了附加的合金散射。这可以打破跃迁的  $k$  守恒选择定则, 使得无声子发射得以实现。

以上讨论的是  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  体合金的情形。由于 Ge 的晶格常数比 Si 大 4.2%,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  组成的是晶格失配体系, 在层的厚度不超过临界厚度的情况下, 晶格失配体系可以实现共度生长。这时在合金层中存在双轴应力, 应力对  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金层的能带有较大影响。双轴应力可以分解为单轴应力和流体静压力两部分。单轴应力使简并的导带边和价带边发生退简并分裂。流体静压力使合金应变层的能隙值发生变化。在压应力的作用下,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  应变层的能隙比相同合金成分下的体材料小。因此, 可以预期, 在相同组分下, 应变合金层同非应变合金层比较, 其近带边激子复合的发射峰 (包括无声发射及 TA, TO 等声子峰) 将向低能方向偏移。

## 2. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱的光致发光特性

利用  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  量子阱结构来提高发光效率是基于两方面考虑: 一方面是利用量子限制效应, 使阱中激子的局域化增强, 从而提高发光效率; 另一方面可做成多量子阱, 使总的合金层较厚以增强光发射。

对于合金为应变层, 硅层不应变的  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  量子阱, 界面处的价带偏移和导带偏移分别为

$$\Delta E_v = E_v^{\text{Si}} - E_v^{\text{SiGe}} = 0.84x \quad (\text{eV}), \quad (1)$$

$$\Delta E_c(\Delta_{II}) = E_c^{\text{Si}} - E_c^{\text{SiGe}} = 0.12x - 0.43x^2 + 0.17x^3 \quad (\text{eV}). \quad (2)$$

可见,  $\Delta E_v$  总是大于零, 即空穴阱总处在  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金层。当  $x < 0.32$  时,  $\Delta E_c > 0$ , 电子阱也位于合金层, 能带排列为 I 型; 在  $x > 0.32$  时,  $\Delta E_c < 0$ , 电子阱在 Si 层, 能带排列

为 II 型。不论是 I 型还是 II 型能带排列, 电子阱的深度都很浅 (除非  $x$  值很大), 所以电子基本上不受到量子阱的限制, 只有空穴受到量子限制效应的影响。

量子限制效应对发光特性有什么影响呢? 首先是引起 PL 谱中激子峰的蓝移。因为, 在空穴量子阱中子带的能量随阱宽而变化, 即有效能隙随阱宽减小而增大。当阱宽相当大时, 合金层的性质与前面应变层相同; 当阱宽和激子的玻尔半径  $a_B$  相当时, 量子限制效应起较明显的作用。  $a_B$  与合金层中的 Ge 成分有关。在  $0 < x < 0.85$  时,  $a_B \sim 3.8\text{nm}$ ; 当  $x > 0.85$  时,  $a_B \sim 11\text{nm}$ 。图 2 是从实验的 PL 激子峰能量得到的量子阱  $E_g$  与阱宽的关系。

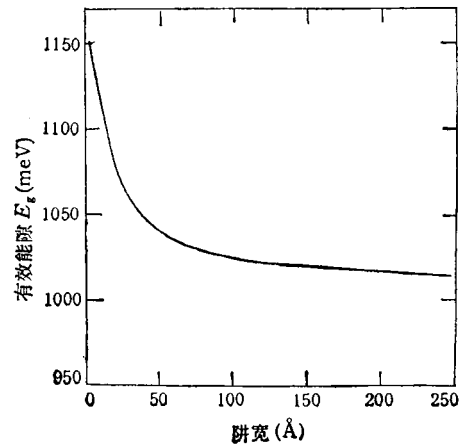


图 2  $\text{Si}_{0.84}\text{Ge}_{0.16}/\text{Si}$  量子阱在不同阱宽时的有效能隙  $E_g$

其次, 由于量子限制效应, 在势阱中电子-空穴库仑相互作用增强, 激子波函数在坐标空间的扩展范围极大缩小, 相应激子波函数在动量空间有较大扩展, 使其辐射复合跃迁强度增大。这种增大和三维情况比较, 可达 30—40 倍。在 III-V 族直接带隙半导体量子阱中, 实验上不仅观察到低温下激子发光显著增强, 而且还观察到室温下量子阱中激子复合发射峰。由于 SiGe 合金是间接能带, 发光主要起源于激子复合, 量子阱限制效应对  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  带边激子复合增强的效果应该是显著的。

第三, 量子限制效应使得激子的束缚能增

大,因而可以在较高的温度下观察到带边的激子发光峰,这是室温下电致发光器件得以实现的基础。

最后,量子限制效应使 NP 峰和相应的横光学声子伴线 (TO) 强度的对比发生改变。随着阱宽减小,由于激子波函数从阱中渗透入 Si 势垒层中,导致  $I(\text{NP})/I(\text{TO})$  降低,即无声发射峰随阱宽减小而减弱。

### 3. 深发光带

在  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金层的 PL 谱中还有一特别的峰,它是一个宽峰 (FWHM  $\sim 80\text{meV}$ ), 峰值能量在带边以下  $\sim 120\text{meV}$  处。这个宽峰被称为深发光带 L, 它的强度有时比带边激子峰大, 最初报道在 4K 时 L 带的光致发光效率可达 31%<sup>[9]</sup>。当温度升高时,带边激子的 NP 和 TO 峰很快消失,但 L 带依旧存在。

L 带只在 MBE 生长的应变  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金层和多量子阱中被观察到,在 CVD 生长的材料中没有这个峰,它的起源至今还不十分清楚。根据透射电镜的观察,在合金量子阱中,由于组分的涨落,出现一些富 Ge 区域,称为填隙式小板。这个区域的弹性位移场可以束缚激子,它同浅杂质的束缚作用相竞争,使 NP 激子峰消失而造成能量较低的 L 带。Ge 小板的尺寸小于 1.5nm, 面密度达  $7 \times 10^9\text{cm}^{-2}$ , 并随合金层厚度的增大而增加。除了这种解释以外,也有人把 L 带归结为电子-空穴等离子体或是某种缺陷所引起。L 带对激子的束缚作用较强,因而可以在较高的温度下观察到。

最近 Sturm 等在 CVD 生长的 SiGe 层中用离子注入 Si 的方法来产生缺陷,然后在 600°C 下退火,出现类似于 MBE 生长的 SiGe 层中的 L 带,到 800°C 退火,则 L 带消失。因此,他们将这个峰的来源归结为缺陷。

### 三、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子阱的电致发光

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金的电致发光最早是 1991 年 Rowell 等人所报道的<sup>[9]</sup>。它的结构是 p- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ /n-Si 组成的异质结台面二极管。在

4.2K 时,PL 发射的是 L 带,峰值能量为 890meV (1.39 $\mu\text{m}$ ),电注入后产生的 EL 谱与 PL 谱很接近。据称其估计的 EL 内量子效率  $\sim 0.25\%$ , 温度升高至 80K 时,发光仍可维持。Robbins 等人<sup>[10]</sup>则制备了一个 p-i-n 二极管,其中的 i 区是一个三周期的  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  (30nm)/Si (60nm) MQW, 它的 PL 和 EL 谱都是由带边激子峰而不是由 L 带组成。在 130K 以下,NP 和 TO 峰虽然有所展宽,但仍是谱的主要结构,而且它们一直维持到 220K。但是,这时由 Si 衬底和量子阱中 Si 势垒区所产生的 1.1eV 带间复合峰强度开始超过  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  层的激子峰,可见它的 EL 效率并不是很高的。

取得比较大进展的是美国 Princeton 的 Sturm 及其合作者于 1992 年实现了  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  多量子阱的室温电致发光<sup>[6]</sup>。它们的二极管结构是 10 个周期的  $\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35}$  (6nm)/Si (32nm) MQW 台面结构的 p-i-n 管,在台面处用  $\text{SiO}_2$  保护。由于 Ge 的组分增大到 0.35, 因而  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  界面的价带偏移比较大,使得激子限制效应更加显著,因而即使在室温下也可以得到的 EL 谱,如图 3 所示。

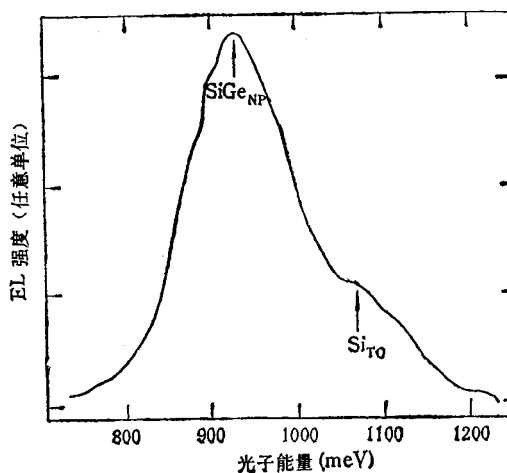


图 3  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  MQW 在室温下的电致发光谱

图 3 中除了 SiGe 的 NP 峰外,还可以看到由 Si 层中带间跃迁的 TO 峰。如果  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金层的 Ge 组分取 0.2 的话,则室温下

Si<sub>TO</sub> 峰 的强度将大大超过 SiGe<sub>NP</sub> 的发射强度。对  $x = 0.35$  的 MQW 样品,其 SiGe<sub>NP</sub> 峰相对于 Si<sub>TO</sub> 峰的强度比约为  $x = 0.2$  的样品中二者强度比的 100 倍。可见,量子阱深对空穴的限制起非常明显的作用,并且是实现室温电致发光的重要因素。

最近,日本东京大学的 Shiraki 小组在 Si(111) 衬底上生长 P 型 Si<sub>0.65</sub>Ge<sub>0.35</sub>/Si MQW 二极管结构,在 60°C 时不仅看到了电致发光,而且可以清楚地分辨出 NP 峰和 TO 声子伴线<sup>[11]</sup>。

电致发光的内量子效率估计为  $2 \times 10^{-4}$ ,这被认为是这一结构 LED 的下限,同室温下 Si 的发光效率  $10^{-4} - 10^{-5}$  相比,提高了几倍,但仍然是很低的。进一步改进外延材料的质量,降低非辐射复合中心缺陷密度,可望进一步提高其发光效率。但是,有一个固有的因素是比较难克服的,这就是 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si 量子阱的导带势垒很低,基本上只有空穴受到限制作用,而电子则没有。这一情形与等电子中心的情形相似,后者也只有一种载流子受到限制。因而,温度从 77K 上升到 300K 时,辐射复合的效率急剧下降。

寻找实现硅基发光二极管的途径,最近在硅锗超晶格,硅掺 Er 和多孔硅的电致发光方面都取得了实质性的进展。室温下发光二极管的原型都已得到了演示,虽然它们的量子效率比较低,离实用器件的要求还有相当大的距离,但是可以相信,过去已等待了 40 年的硅工艺学家不需要再等 40 年便可实现全硅光电子集成的梦想<sup>[12]</sup>。

- [1] L. T. Canham, *Physics World*, 5-3 (1993), 41.
- [2] S. S. Iyer and Y. H. Xie, *Science*, 260-5104 (1993), 40.
- [3] M. A. Gell, *Phys. Rev. B*, 38 (1988), 7535.
- [4] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 57 (1990), 1064.
- [5] 王 迅、侯晓远、郝平海, *物理*, 21(1992), 314.
- [6] Q. Mi et al., *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992), 3177.
- [7] J. Weber and M. L. Alonso, *Phys. Rev. B*, 40 (1989), 5683.
- [8] J. P. Noel et al., *Appl. Phys. Lett.*, 57 (1990), 1037.
- [9] J. P. Noel et al., *Appl. Phys. Lett.*, 61 (1992), 690.
- [10] D. J. Robbins, P. Calcott and W. Y. Leong, *Appl. Phys. Lett.*, 59 (1991), 1350.
- [11] S. Fukatsu et al., *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993), 967.
- [12] L. Canham, *Materials Research Society Bulletin*, 18-7 (1993), 22.

## 光折变存储器的研究与进展

刘思敏 孙 蓁 张光寅 门丽秋 许京军

(南开大学物理系,天津 300071)

讨论了光折变存储器的特点,介绍了它的编码方式,曝光技术,光栅固定的主要方法以及当前应用中存在的主要问题和相应的解决方法,最后展望了光折变存储器诱人的应用前景。

**关键词** 光折变,存储器,编码,光栅固定

### Abstract

Several fundamental problems in photorefractive storages (such as their characters, coding methods, exposure techniques, phase-grating fixing methods) are discussed in this paper. Some of the present problems in their application and ways to overcome them are analysed. Here we give a simple preliminary description of the attractive application prospect of photorefractive storage is preliminarily given here.

**Key words** photorefractive, storage, coding, phase-grating fixing