

突破间接带局限 创新 Si 基激光器*

王 启 明[†]

(中国科学院半导体研究所 国家集成光电子学联合重点实验室 北京 100083)

摘 要 Si 基高效发光与受激光发射是 Si 基光子学突破性发展的关键课题,它的实现对 Si 基微电子学的发展有深远的重大意义.由于受到天然 Si 材料间接带能带结构的限制, Si 材料的发光效率极低,更谈不上可实现受激光发射,人工改性就成为当代研究、开拓的主要途径.新的 Si 基直接带体材料(如 β -FeSi₂ 等)的探索, Ge/Si 量子阱、超晶格、量子点的能带工程介观改性, 子带发光跃迁的探索, 异类元素插入短周期超晶格中的化学键改性, 以及 SiO₂ 高浓度 nc-Si 的生成和高激活度稀土离子的掺入发光等已开展了多途径的研究, 不同程度上取得了重要的进展, 一种 MIS 结构电子隧道注入高效发光器件已在 SiO₂:RE MOS 结构中实现. 运用激光器件物理的深入设计和新的器件技术的引入, 可以预计本世纪初叶, 对实现 Si 基激光器的奢望将会成为现实, 无疑它对 Si 基光子学、Si 基集成光电子学乃至信息高科技的发展将作出历史性的巨大贡献.

关键词 Si 基材料, 纳米技术, 能带工程, 稀土离子, 激光器件

Breakthrough of the indirect band – gap limitation for the realization of Si-based laser devices

WANG Qi-Ming[†]

(State Key Joint Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract The realization of high efficiency luminescence and stimulated emission is of great significance for the development of Si-based photonics and advanced Si-based micro-optoelectronics. However, the luminescent efficiency of Si is too low, even barely enough to realize stimulated emission due to the indirect energy band structure. Therefore, searching for ways to artificially modify the original Si material properties is an important project. Many efforts have been made towards this target with different degrees of success, including research on luminescence from β -FeSi₂, Ge/Si multi-quantum wells, dots and super-lattices, the radiative transition between subband levels in SiGe/Si quantum wells, luminescence from nano-scale Si (nc-Si) in SiO₂, rare-earth (RE) ion doped SiO₂, and novel Si-based materials with direct band-gaps and modified chemical bonds. An effective luminescent device with an SiO₂:RE active medium and metal-insulator-semiconductor (MIS) structure has been successfully fabricated, and it is expected that a Si-based laser device will be realized within this decade through precise design of the device structure and application of new technologies. This would be a great contribution to the development of Si-based photonics and integrated optoelectronics.

Key words Si-based materials, nano-technology, energy band engineering, rare-earth ions, laser devices

众所周知, Si 是立方对称结构的共价键晶体, K 空间的能带为典型的间接带结构, 导带的极小值与价带极大值分别位于 K 空间的不同位置(即 X 点和 Γ 点), 存在一个显著的波矢差 $\Delta K = X - \Gamma$. 由于光子的静止质量为零, 动量很小, 在光跃迁的过程中,

难以同时自洽满足能量守恒和动量守恒定律. 因此,

* 国家自然科学基金重点基金(批准号: 60336010)资助项目

2004-02-05 收到

[†] E-mail: qmwang@red.semi.ac.cn

在 Si 中实现发光跃迁,只能依靠晶格振动场中光学声子的协助,这种跃迁过程即为熟知的间接跃迁,显然它是一类多体效应,跃迁几率很小,比直接带结构的化合物半导体如 GaAs 等至少小 5 个量级,这就使得天然的 Si 基本上是一类不发光(量子效率极低)的半导体,难以研制成有效的发光器件,更谈不上实现受激光发射.因此,在 Si 晶体管问世后的半个世纪中,人们从未敢对 Si 的发光与应用抱有奢望.

1 问题的提出

Si 在地球上的蕴含量约为 70%,可以说是取之不尽的资源,然而只有高纯度的单晶形态的 Si 才呈现典型的半导体特性.20 世纪 50 年代初,美国科学家 Pfann W G 和捷克科学家 Zochralski J C,发明了区域提纯法和直拉单晶生长法后,才使 Si 作为半导体登上了历史舞台.Si 的带隙比 Ge 大,有更高的耐温、耐压特性,在高温的 O_2 气氛下, Si 表面很容易生长出电绝缘的高质量 SiO_2 薄膜,其折射率比 Si 小得多(n_{Si} 折射率 $n_{Si} = 3.52$ 、 $n_{SiO_2} = 1.5$),因而能够研制成便于集成化的各种平面晶体管.从而立即引发了 Si 集成电路(今天的微电子学)的研制,极大地推动了计算机、通信、自动控制等信息高科技领域的划时代飞速发展.与时俱进的惊人发展使今天微电子器件的尺寸已缩小到 $0.01\mu m$ ($10nm$),一个芯片上可以同时集成上亿个元器件.当年一座楼房都还容纳不下的真空电子管计算机,就其容量和速度来说还不及现在一部便携式笔记本电脑.而今天的优质 Si 单晶体的尺寸,已突破当初厘米的量级而成为 12 吋(1 吋 ≈ 2.5 厘米)直径的庞然大物.因而大规模高质量、低成本的 Si 集成电路已成为现代信息高科技产业的主体和支柱.

计算机的工作基础是依靠逻辑门阵列的运算与处理来实现的,逻辑门间的联系则通过互连布线,信息的载体即是电子流组成的电脉冲.计算机的速度与容量与逻辑门开关时间和信息传递速度密切相关,当今的逻辑门开关时间已抵达皮秒(ps , $1ps = 10^{-12}s$).然而电脉冲在互连线中的传递却受到 RC 延迟经典效应的限制,它并非随线条的缩小而单调下降,这个限制效应,成为提高微电子芯片运作速度的“瓶颈”,其局限值大约为纳秒(ns).因此现代计算机的单机运算速率最快不超过每秒 10 亿次,而逻辑门能提供的局限则应为 10000 亿次,三个量级的

潜力未能充分发挥出来.这便是在 20 世纪中未获解决的、困扰着提高计算机单机运算速率的关键问题.

曾有两种思路企望突破“瓶颈”效应的限制.

其一,隧穿通道的运用,电子隧穿势垒时间常数可以抵达皮秒,但半导体中电子的隧穿长度一般仅为 $10nm$ 量级.因此,逻辑门器件和互连通道的尺度也必须相应缩小到这个水平.暂不考虑目前工艺实现上的难度,在 $10nm$ 的局域空间里电子的行为已经失去经典粒子的特征,而呈现为遵从量子力学规律的波的特征,在这样微小的器件中,经典理论的设计已经失效.因此,首先必须开展基于电子波特性的半导体电子器件的研究,这便引发了研究纳电子学的兴趣,自然就物理内涵和工艺难度而言,这还需要一个相当长的研究周期.

其二,用光子替代电子传递逻辑门的信息,光子不具荷电性,不存在回路延迟效应,它始终以介质中光的速度传输,即便通过 $1\mu m$ 长度,传输时间也只有 $0.01ps$,光波还有抗电磁干扰和互不串扰的优点.因此不必改变现有微电子芯片的逻辑门结构,只要采用光子载体,就能够使微电子芯片中三个量级的潜力充分发挥出来.诚然这是一条更为经济可行、易于见效的途径.

问题的关键是在 Si 微电子芯片中的逻辑元器件必须配置有可兼容集成的光子源器件.其响应时间应达到皮秒级,这只有受激光源才能实现.但 Si 又是一类“不发光”的半导体,似乎勉为其难,因而,它正是有待科学家与工程师们在 21 世纪中奋力开拓、创新突破的一个重要课题.自然 Si 基激光器的突破与实现,其重大意义还不限于微电子芯片光互连的实现,它将使 Si 在集成光子学和光、机、电一体化系统集成芯片的发展中作出历史性的新贡献.

2 启示与希望

早在 20 世纪 60 年代初期,就有人注意到 Si $p-n$ 结在临近反向击穿前的局部发光,那是由于强电场下雪崩效应导致大量等离子(电子、空穴对)体的产生,是一种热电子的复合发光过程,功耗很大,随着亮光一闪, $p-n$ 结便告烧毁,且频谱很宽,位相杂乱,没有实用价值.60 年代末期,有人开始探索能发光的 Si 化物新材料.1965 年, Bost 等^[1]就曾发现 $\beta-FeSi_2$ 具有直接带结构,带隙为 $0.87eV$,预计应能发射 $1.5\mu m$ 波长的近红外光,但这种材料晶格常数比 Si 大 20%—30%,且很不稳定,难于与 Si 兼容生长,也有人考虑过在 Si 中掺入能发光的稀土元素

或研制稀土 Si 化物,但如何把 Si 中电子的能量有效地转移给稀土离子以激发未饱和内壳层中的基态电子,始终是未获解决的问题。

1991 年,Cullis 等^[2]首次报道在阳极氧化的多孔 Si(PSi)中获得很强的可见光发射,据说量子效率高达 10%,引起了巨大的轰动,随即唤起了一股研究 Si 基发光的热潮。尽管当时对 PSi 发光的物理机制尚不清楚,但许多人一开始就认识到 PSi 发光的实用性与微电子芯片光互连相距甚远。然而,由于 PSi 实际上是纳米直径的 Si 柱阵列,它给人们一个重要启示,即通过纳米工程的能带改性,有可能实现与微电子可兼容的 Si 基高效发光,甚至 Si 基激光器。

与此同时,半导体超薄层外延生长技术(MBE 和 MO-CVD)已发展到高度成熟水平,能够在位监控的单原子层生长,使得能够突破晶格失配的限制而生长出种类繁多的异质结介观材料,从而能够实施有效的能带工程改性,SiGe/Si 量子阱的成功发展即为典型的一例。

1995 年前,Si 基发光的研究路线主要沿以下四个方向^[3]:

(1)一维量子尺寸效应,即 SiGe/Si 量子阱的局域化效应和 Ge/Si 短周期超晶格的布里渊区折叠效应;

(2)稀土发光中心 Er^{3+} 在 Si 中的掺入;

(3) β -FeSi₂ 的发光探索;

(4)热电子带内量子级连跃迁发光的提出。

虽然都得到不同程度的进展,但由于种种的物理上的限制和材料工艺上的困难,均未得到根本性的突破。

人们却由此进一步认识到:局域态效应只有在三维量子受限的条件下才可突破动量守恒的制约,从 20 世纪 90 年代中期开始,人们把注意力转向纳米量子点的研究。

在原子层的尺度上探索直接带隙 Si 化物新材料也是一类新的努力, β -FeSi₂ 是其中的一种,但在微电子工艺中,Fe 是极受忌讳的一种元素。Tsu^[4]在 1993 年就曾提出过 Si/O 超晶格结构,但在物理观念上却仍沿袭一维量子限制的概念。然而他们在 2000 年终于从实验上得到长达半年稳定工作的强可见光的连续发射^[5]。带内跃迁发光也是避开间接带局限的可行途径,然而,至今尚未能找到能与 Si 匹配生长、层厚可精确控制、能发射近可见光的优质异构材料。2001 年,Friedman 等^[6]生长了 SiGe/Si 量

子阱,在液氮温度下实现了轻、重空穴子带间的量子级连跃迁,第一次在 Si 中获得了受激光发射。遗憾的是,轻、重空穴子带间的能量差很小,受激发射波长在远红外(50 μm)波段,不能满足微电子芯片光互连的需求。

2001 年,Wai 等^[7]报道了另一种思路。他们采用高剂量($1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)的 B^+ 注入到 n-Si 基片上,经 1000 $^\circ\text{C}$ 退火后,不仅形成突变高掺 p-n 结,同时在结区形成尺度为 100nm 的大量位错环。位错环的边缘处存在极大的应力场,应变能带工程使带隙增大,最大达 750 meV,足以产生对注入载流子的自由程空间限域的作用,使注入载流子的复合率大为提高,从而在室温下实现了 1.16 mm 峰值波长的强光发射,人们称此为位错工程。无疑它可与 Si 双极电路制作工艺完全兼容。只是由于未从根本上解除间接带跃迁中动量守恒的制约,受激发射的实现依旧难以实现。再者,位错环的不稳定性也是人们担心的一个问题。

2000 年,Pavesi 等^[8]采用高剂量 Si(80 keV, $1 \times 10^{17} \text{Si}^+/\text{cm}^2$)注入 SiO_2 薄膜。经 1100 $^\circ\text{C}$ 高温退火,使 Si 在 SiO_2 中凝聚成直径 $\sim 3\mu\text{m}$ 的纳米 Si 颗粒,在紫外光泵浦下,首次观察到光增益,800 nm 峰值波长处净增益系数达 100 /cm,这同样是一个振奋人心的重要进展,但尚未见到电注入泵浦下光增益的报道。

2003 年,Castagna 等^[9]报道在 SiO_2 和富含 Si, SiO_2 (SRO)中掺稀土离子(RE)电注入强发光的最新进展。RE 的掺入是采用离子注入方法。RE 种类包括 Er, Yb, Tb, Ce。经退火后 SRO 中的 Si 凝聚成尺寸 $\sim 1-3 \text{nm}$ 的纳米 Si(nc-Si)颗粒,并做成 MIS 结构。分别利用热电子激发和 nc-Si 发光泵浦激发 RE 的基态,从而实现了电注入的高效发光。发射峰值波长为 1.54 μm (Er),940 nm(Yb),540 nm(Tb)。其中采用纯 SiO_2 基质效果最好。据称,对 Er 和 Tb,量子效率高达 10%,这无疑是 Si 基发光的一项重大突破,它与 MOS 微电子芯片制作工艺可完全兼容。但未见有光增益的结果发表,更未实现受激光发射。Si 基激光器的实现尚有待于器件物理基础研究的深入。

3 创新开拓“有望”突破

Si 的高效发光与受激发射,是一个难度极大的探索性课题,由于它的突破蕴含着重大的基础性和

实用性意义,因此自1991年以来,一直吸引着国际科学工程界的兴趣和关注,平均每年都有一篇以上代表性论文被 Nature 和 Science 杂志接受发表^[10],预期本世纪初叶,有可能在以下四个主要方面突破这个困扰半个世纪的难题。

(1)三维量子限制、纳米局域态效应的利用。它需要在 Si 基质材料中生长高占空比的均匀尺寸的纳米量子点, SiO₂ 中的 nc-Si 和 Ge/Si 材料系有可能实现这点。问题是 Ge/Si 的导带偏移量几乎为零,电子得不到充分的量子受限,还需要考虑加入第三类元素(如 C)以及采用 δ 掺杂技术或是利用层间不同应变态实现 II 型异质结构^[11]在 Si 基质材料中实现准局域态的高效发光。而 SiO₂ 中的 nc-Si 由富含 Si 的 SiO₂ 经热处理凝聚生长, nc-Si 尺寸的均一性和分布的均匀性,对实现有效隧穿注入和窄化增益谱分布,以利电注入高效发光和受激发射至关重要。

(2)在纳米尺度上探索直接带隙 Si 化物介观新材料^[12],它不同于量子阱、超晶格的一维量子受限,而是在纳米层的 Si 界面上引入第二类原子,例如 VI 族的 O, Se 元素或 III 族重元素(包括稀土元素)通过表面重构,生长出新的纳米层 Si 化物。由于这类重元素的原子层并入与重构,将破坏 Si 晶格的立方反演对称性,这就为获得具有直接带结构和强非线性光学特性提供了物理依据。连续交替的生长将形成了人构介观新材料。这种人构改性当属三维改性,有望对 Si 基高效率发光获得突破。关键在于对新材料进行理论优化设计和原子层生长的精确控制与重复,掺杂问题也需深入研究。

(3)量子级连式子带光跃迁受激发射虽然已在 SiGe/Si 材料系中实现,但发射波长处于远红外波段,且只能在低温下工作,满足不了微电子芯片光互连的需求,但从物理上却验证了这条途径的可行性。关键在于需要探索出带隙比 Si 大而晶格又能较好匹配的 Si 基异质新材料, GaP/Si, ZnS/Si, CaF₂/Si, 虽然能满足上述要求,但 GaP, ZnS, CaF₂ 属离子性很强的化合物,从外延生长的角度考虑,交替生长时成核条件相差很大,很难连续生长出优质单晶形态的纳米结构薄层。这就需要材料科学家们设计和生长出新的匹配材料来。SiO₂/Si 和 Si₃N₄/Si 材料系是微电子工艺中人们很熟悉而又成熟的材料,带隙差又很大,然而 SiO₂ 和 Si₃N₄ 又都为非晶态,无法实现单晶形态的多层交替生长,若能以富 Si 含量获得单晶形态的 SiO₂, Si₃N₄ 并实现多层交替生长,无疑对量子级连受激发射在可见光波段的实现是颇为

引入兴趣的课题。

(4) SiO₂ 中 RE 离子实现受激发射的研究。SiO₂ 中掺入 RE(Er, Pr)已在光纤光放大器(EDFA, PDFA)和光纤激光器(EDFL)中实现,从掺杂工艺上来看已获解决,材料关键是要实现 SiO₂:RE 的高质量薄膜生长;从 Si 基微电子芯片光互连的需求来看,以近可见光波段发射为宜。因为 Si-PD 即能有效探测,因此尚需解决 Yb, Tb, Hm 等在 SiO₂ 薄膜中的高激活度掺入。器件研制上则要解决 MIS 结构中载流子的有效隧道注入和在 SiO₂:RE 薄层中的高效输运,热电子对 RE 基态的高效率激发和能量回传效应的抑制,以及高定向出光效率提高的方法与途径。

4 结束语

满足实现微电子芯片光互连需求的 Si 基激光器应是:

(1)能在室温下电注入实现受激光发射,发射峰值波长宜在 Si 可响应的近可见光波段。

(2)能与平面光波导实现光互连,功耗尽量低,平面微腔结构和光子晶体腔面有望满足此要求。

(3)制备工艺和选取的材料应尽量与常规的微电子工艺兼容。

综上所述, Si 基高效发光的研究已有广泛的基础积累并获重大进展,预计经过科学家和工程师们的奋力创新开拓,在本世纪初叶有可能得到根本性的突破,人们长久对 Si 基激光器的奢望将成为现实。无疑,它将对 Si 基光子学、Si 基集成光电子学和信息高科技的发展作出历史性的重大贡献。山重水复疑无路,柳暗花明又一村。

参 考 文 献

- [1] Bost M C, Mahan J E. J. Appl. phys., 1985, 58: 2696
- [2] Cullis A G, Canham L T. Nature, 1991, 353: 353
- [3] 王启明. 物理学进展, 1996, 16(1): 75 [Wang Q M. Progress in Physics, 1996, 16(1): 75 (in Chinese)]
- [4] Tsu R. Nature, 1993, 364: 19
- [5] Zhang Q, Filios A, Lofgren C et al. Physica, 2000, E8: 365
- [6] Friedman L, Sun G, Soref R A. Appl. Phys. Lett., 2001, 78(4): 401
- [7] Wai L N, Lourenco M A, Gwilliam R M et al. Nature, 2001, 410: 192
- [8] Pavesi L, Negro D, Mazzoleni C et al. Nature, 2000, 408: 440
- [9] Castagna C, Coffa S, Monaco M et al. Physica, 2003, E16: 547

[10] 王启明. 物理学进展, 2002, 22(4) :359[Wang Q M. Progress in Physics, 2002, 22(4) 359 (in Chinese)]
 [11] Huang C J, Tang Y, Li D Z *et al.* Appl. phys. Lett. , 2001 ,

78(14) :68
 [12] Luo X, Zhang S B, Wei S H. Phys. Rev. Lett. , 2002 , 89 (7) :1



作者简介 王启明,男,1934年7月出生于福建省泉州市,1956年复旦大学物理系毕业,先后在中国科学院物理研究所和半导体研究所工作。1986年晋升为研究员,博士生导师。1983—1994年先后任中国科学院半导体研究所副所长、所长,1991年被遴选为中国科学院院士。曾任国家《高技术研究发展计划》第一届信息领域专家委员会委员、国家自然科学基金委员会信息科学部光学(I)学科评审组组长等职务。现为中国科学院半导体研究所研究员、博士生导师,中国光学学会常务理事,中国电子学会半导体与集成技术分会委员及信息光电子专业委员会主任。自70年代以来,一直致力于半导体光电子学领域的研究,其重要科研成果曾多次获国家和院级奖励,并荣获1999年度何梁何利基金科学与技术进步奖。第一作者署名发表论文100多篇,与他人合著有6部编著。现正主持国家自然科学基金委重点基金项目“Si基光电子学关键器件基础研究”和承担国家重点基础研究规划“支撑高速率、大容量信息光网络系统的光子集成基础研究”项目课题。



· 物理新闻和动态 ·

新实验结果挑战暗能量的存在

大多数天文学家相信宇宙中“暗能量”占优势,因为这是惟一能够解释为什么宇宙在同时进行着膨胀和加速的理由。可是如今荷兰与法国的物理学家们提出暗能量可能并不存在。他们声称,最近对宇宙X射线的观测揭示了远古星团与现今星团之间令人费解的差别,这可以用不存在暗能量来解释(将发表在Astron. Astrophys. ;见arxiv.org/abs/astro-ph/0311344)。

今年2月,美国国家航空航天局(NASA)首次公布了宇宙微波背景——大爆炸的微波“回声”——的详细的天图。由Wilkinson微波各向异性探测卫星(WMAP)所收集的数据支持当前流行的宇宙“和谐模型”。该模型预言,宇宙是由5%的普通物质、25%的无法察觉的“暗物质”和70%的暗能量组成的。尽管暗能量的性质仍是未知的,物质密度如此低的宇宙中的星系应当在宇宙历史的早期就停止生长了。因此,这些星系早期的样子应和现在一样。

荷兰空间研究技术中心(ESTEC)的David Lumb和他的同事们使用欧洲空间机构的X射线观测台XMM-Newton对八个遥远的星系进行了观测。这些星系团——其中最遥远的约在100亿光年以外——提供了宇宙在大约70亿年之前的景象。他们惊奇地发现,在遥远的宇宙中的星系团比近处宇宙中的星系团发射更多的X射线。

此外,由Midi-Pyrénées天文台的Alain Blanchard所领导的另一组物理学家分析了这些数据,证明宇宙是一种高密度的环境,含有比一般所认为的更多的物质(arxiv.org/abs/astro-ph/0311381)。Blanchard说:“为说明这些结果,你不得不认为在宇宙中有大量物质,这就没有给暗能量留下什么空间。”这个数据如果得到证实,会对和谐模型及其他关于宇宙性质的假设具有重要的影响。

(树华 编译自 <http://physicsweb.org/archive/news/>, 17 December 2003)

新的氢燃料来源

美国与希腊的科学家发明了一种从酒精中生产氢气的反应器。Menisoda大学的Lanny Schmidt及Patras大学的Xenophon Verykios等表示,他们的反应器高效而经济,代表着向着实际的“氢经济”迈进了重要的一步。这种反应器可用于小型燃料电池,产生350W·h的电能(Deluga G *et al.* Science 2004, 303 993)。

燃料电池通过燃烧氢气来产生电能,惟一的副产品是水。但是大多数燃料电池中的氢气是从天然气中产生的,这意味着这种能量并不是洁净的。

从玉米中提炼出来的酒精已用于某些汽车发动机,但效率仅为20%。此外,要使用酒精作为燃料,必须除去其中痕量的水,这使得成本增加。如今Minnesota-Patras研究小组宣布,如果用酒精生成燃料电池用的氢气,其效率将是60%,而且不必使用纯的酒精。

Schmidt等使酒精、水和空气的混合物通过一个含有铈的金属催化剂。在铈的表面产生的反应将金属催化剂加热到800℃,在几毫秒内产生氢气、可循环的二氧化碳和少量的其他副产品。酒精转换成氢气的转换率超过95%。燃烧酒精时通常产生炭的累积会使燃料电池失效,而将酒精转换成氢气的过程可使这种炭的累积减到最小,使反应器能够运行长达30小时。

研究人员相信,对处理过程进行优化后,有可能从每个酒精分子中产生出5个氢分子,而不是目前的4个。他们说,一个理想的燃料电池产生每千瓦小时电能的花费仅为0.04美分,这种电池将首先应用于小的遥控和便携式装置。

(树华 编译自 <http://physicsweb.org/archive/news/> 12 February 2004)