

Si基IV族光电器件的研究进展(一)—激光器

刘智 张旭 何超 黄文奇 薛春来 成步文

中国科学院半导体研究所集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083

摘要 Si基光互连具有高速度、高带宽、低功耗、可集成等特点,是解决Si基集成电路发展瓶颈的一个重要途径。在Si基光互连的关键器件中,除了Si基高效光源以外,其他的器件都已经实现。同为IV族元素的Ge具有独特的准直接带隙的能带结构,有望通过能带工程等手段实现高效发光。近年来, Si基IV族发光材料和发光器件有了许多重要进展。回顾了Si基IV族发光材料和发光器件的最新成果,如Si衬底上张应变的Ge、Ge发光二极管及激光器、GeSn发光器件,并对结果进行了讨论。最后展望了Si基IV族激光器的发展趋势。

关键词 材料;发光二极管;激光器;张应变;发光;Ge;GeSn

中图分类号 O472; O484 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP51.110001

Progress in Study of Si-based Group IV Optoelectronic Devices (I)—Lasers

Liu Zhi Zhang Xu He Chao Huang Wenqi Xue Chunlai Cheng Buwen

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

Abstract Si-based optical interconnect is an important approach to solve the bottleneck of Si integrated circuits due to its high speed, high bandwidth, low power consumption, and ability to be monolithically integrated on Si. Most of the key devices for Si-based optical interconnect have already been demonstrated, except Si-based light source. In Group IV, Ge has potential application in Si-based light emitting source via proper band engineering and other treatments because of its unique pseudo-direct bandgap structure. During the past years, Si-based emitting materials and light emitters obtained significant developments. We review and summarize the most recent progress in this field, including tensile strain Ge, Ge light emitting diode on Si, Ge laser on Si, and GeSn light emitting diode. Finally, the challenges and opportunities associated with these approaches are discussed.

Key words materials; light emitting diode; lasers; tensile strain; luminescence; Ge; GeSn

OCIS codes 160.6000; 230.3670; 140.5960

1 引言

自1970年第一个室温连续工作的半导体激光器问世以来,半导体激光器获得了极大的发展,已广泛应用于现代通信领域,如长距离快速的光数据通信、超级电脑中的光互连、光数据存储等。但是,短距离的数据通信仍然以金属线为媒介的电互连为主。随着Si集成芯片的集成度越来越高,信息传输的速度越来越快,传统的电互连已经无法满足需求。即使是很短距离的信息传输(如芯片之间以及芯片内部),电互连也显现出其技术的局限性。因此,人们迫切地希望可以在短距离上实现光数据通信,甚至是芯片之间和芯片内部的Si基光互连^[1-2]。Si基光互连中最重要基础器件有Si基光源、波导、调制器和探测器等。其中除了Si基光源以外,其他的器件在现阶段的Si工艺条件下都可以实现。这使得高效的Si基光源,特别是Si基激

收稿日期: 2014-04-01; 收到修改稿日期: 2014-04-30; 网络出版日期: 2014-10-22

基金项目: 国家973计划(2013CB632103)、国家自然科学基金(61036003, 61176013, 61177038)

作者简介: 刘智(1987—),男,博士研究生,主要从事硅基异质结构材料生长及发光器件等方面的研究。

E-mail: zhiliu@semi.ac.cn

导师简介: 成步文(1967—),男,研究员,博士生导师,主要从事硅基光电子学材料和器件等方面的研究。

E-mail: cbw@red.semi.ac.cn(通信联系人)

光器成为 Si 基光互连中最具挑战的目标^[3-4]。

目前,大部分的半导体激光器都是使用直接带隙的 III-V 族材料,如 GaAs、InP 和 GaN 等。Si 是间接带隙半导体材料,Si 的导带底位于<100>方向的布里渊区中心到边界的 0.85 倍处。由于其光辐射复合必须满足动量守恒,这就需要声子来提供动量,是一个多粒子过程,发光的效率很低。尽管如此,近十年来,Si 基的激光器仍有了许多可喜的进展。2005 年,Intel 公司的 Rong 等^[5-9]实现了 Si 拉曼激光器。但是拉曼激光器只能工作在光抽运的条件下,需要一个外置的光源激发有源区,这极大地限制了 Si 拉曼激光器在 Si 基光互连方面的应用。随着 III-V 族激光器与 Si 之间的键合技术以及在 Si 衬底上外延的 III-V 族材料等技术的快速发展。Si 键合激光器和 Ge 衬底或 Si 衬底上外延的 III-V 族激光器也相继获得了成功^[7-9]。但是 III-V 族的工艺无法与 Si 的 CMOS 工艺兼容,因此,这类激光器对于 Si 基光互连来说存在一定的困难。因此,人们更需要的是一种电抽运工作,且与现有 Si 工艺可以兼容的 Si 基 IV 族激光器。

同为 IV 族元素的 Ge,由于其可以和 Si 的工艺完全兼容,近年来成为 Si 基发光研究的热点。Ge 是一种准直接带隙半导体,室温下其直接带隙只比间接带隙大 140 meV ($E_g^{\Gamma} = 0.80$ eV, $E_g^L = 0.66$ eV)。根据电子的费米-狄拉克分布,虽然大部分的电子在 Ge 的 L 能谷,但是由于 Ge 的两能谷之间的能量差比较小,在 Ge 的 Γ 能谷,电子仍然具有一部分占据几率。并且,占据 Γ 能谷的电子具有和 III-V 族材料一样高的辐射复合几率。因此,通过张应变等能带工程或其他途径进一步增加 Ge 在 Γ 能谷中的电子,有望实现高效 Si 基发光。另外,Sn 也是 IV 族元素, α -Sn 和 Ge、Si 一样均为金刚石结构。 α -Sn 的导带底在价带顶之下,带隙为零,是一种“半金属”。将 Sn 引入 Ge 晶格中,并使其处于替代位,就可以形成 GeSn 合金。Ge 中引入 Sn 会使其带隙收缩,由于 Γ 能谷收缩快于 L 能谷,当 Γ 能谷位于 L 能谷之下时,GeSn 合金就会成为一种直接带隙的半导体材料。因此,GeSn 合金是 IV 材料中一种有潜力实现 Si 基激光器的材料。

在本文中,回顾了应用于 Si 基光互连的 Si 基材料及其发光器件的进展,如 Si 衬底上张应变的 Ge、Ge 发光二极管及激光器和 GeSn 发光器件等。

2 张应变的 Ge 材料

早在 1996 年,IBM 的 Fischetti 等^[10]的理论计算表明,在张应变的作用下,Ge 导带的 Γ 能谷下降速度要快于 L 能谷,在 Ge 中引入 1.7% 的双轴张应变时,Ge 材料会实现间接带隙到直接带隙的转变。

Si 和 Ge 之间存在热膨胀系数的差异,在 Si 衬底上高温外延弛豫的 Ge 层,降温时就可以在 Ge 中引入一定的张应变。2004 年,麻省理工学院的 Liu 等^[11]系统地研究了在 Si 衬底上不同温度外延的 Ge 薄膜中的热张应变。结果表明,Ge 薄膜中的热张应变随着 Ge 外延温度的升高而增加。在 Si 衬底 800 °C 外延的 Ge 薄膜的张应变为 0.2%。为了进一步增加热张应变,Liu 等^[11]在 Si 衬底的背面沉积了热胀系数更大的 Si 化物(C54-Ti-Si₂)。通过这种方法,将 800 °C 外延的 Ge 薄膜的张应变提高到了 0.25%。要提高 Ge 薄膜的热张应变,则需要更高的外延温度,但更高的外延温度会造成 Si/Ge 界面处会发生明显互混,严重影响材料质量。2013 年,Liu 等^[12]通过对较低温度生长(600 °C)的 Ge 薄膜进行 900 °C 短时间的快速退火,可以将 Ge 薄膜的应变提高到 0.21%。虽然利用材料热膨胀系数差这种方法给 Ge 施加张应变比较简单,而且该张应变属于机械应变,其材料厚度不受外延中临界厚度条件的制约,但是其引入的张应变有限,即使生长温度高达 900 °C,引入张应变也不超过 0.30%。由于热张应变不够大,不能将 Ge 转变为直接带隙,发光效率虽然有所提高,但是要实现激光器还不太可能。如果配合 n 型重掺杂,则可以进一步提高 Ge 薄膜的发光。2009 年,麻省理工学院的 Sun 等^[13]研究了不同 n 型掺杂原子数浓度的 Ge 薄膜的光致发光。实验中观察到了随着 n 型掺杂原子数浓度的增加,Ge 薄膜的直接带隙发光越来越强,并且发光随着温度的增加而增强,这与 III-V 族材料完全相反。原因是由于 Ge 直接带隙的发光强度与直接能谷的电子浓度有着直接关系,通过 n 型掺杂和热激发都可以提高 Ge 直接能谷的电子浓度,从而增强 Ge 的发光。同年,麻省理工学院的 Liu 等^[14]测试了张应变为 0.24%、n 型掺杂原子数浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的 Si 上 Ge 薄膜在 1480 nm 连续激光器抽运下不同波长的透射率变化。在 100 mW 的连续光抽运下,观测到了在 1600~1608 nm 范围内 Ge 薄膜的光增益,增益峰值在 1605 nm,光增益系数为 $56 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ 。虽然获得的光增益仍然比较小,但是为今后 Ge 激光器的出现提供了一个可能。另外,如果可以抑制 Ge 中光抽运的电子从 Γ 能谷向 L 能谷的散射,Ge 则具有很好的发光特性。2013 年达特茅斯

学院的 Wang 等^[15]测试了张应变为 0.23%、n 型掺杂原子数浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的 Si 上 Ge 薄膜和绝缘体上锗 (GOI) 薄膜在飞秒脉冲激光器抽运下不同波长的透射率变化。观察到在 n⁺ 张应变的 Ge 薄膜和 GOI 薄膜中直接带隙的“内在”光增益分别为 1300 cm^{-1} 和 2500 cm^{-1} , 增益宽度分别为 200 nm 和 75 nm。这也说明 Ge 的直接带隙与 III-V 族的直接带具有相当的光辐射复合几率。

使用大晶格衬底(虚衬底或缓冲层)上外延 Ge 薄膜,可以在 Ge 薄膜中引入较大的张应变。2008 年,麻省理工学院的 Bai 等^[16]在弛豫的 $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{As}$ 上外延了张应变为 0.5% 的 Ge 薄膜,在弛豫的 $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}$ 上外延了张应变为 1.37% 的 Ge 量子点。2011 年,斯坦福大学的 Huo 等^[17]在组分渐变的 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 上外延了张应变高达 2.23% 的 Ge 薄膜,并对张应变 Ge 材料光致发光谱进行了研究。发现 Ge 薄膜的发光随着张应变的增加快速增强并红移。当引入拉应变达 2.23% 时,Ge 薄膜直接带隙的发光强度比未引入应变时提高了 100 倍。2013 年,考克大学的 Pavarelli 等^[18]在弛豫的 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 上外延了厚度为 6 nm,张应变为 2% 的 Ge 量子阱,并研究了其光学特性,观察到了直接带 Ge 量子阱的发光,并且发现通过控制 InGaAs 和 Ge 的界面,可以形成 I 型和 II 型的 Ge 量子阱。然而,使用 III-V 族衬底这种方法在 Ge 薄膜中引入张应变,失去了 Si 基集成的本意,更多只存在研究上的价值。人们也通过 Si 衬底上外延生长的弛豫 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 缓冲层制备张应变 Ge 材料。通过这种方法引入的张应变大小可以通过 Ge 层厚度和缓冲层中的 Sn 含量来调节,而且其制备工艺与 Si 的 CMOS 工艺完全兼容。2007 年,亚利桑那州立大学的 Fang 等^[19-20]通过化学气相沉积(CVD)方法在 Si(100) 上外延生长了 Sn 质量分数为 3.5% 的 GeSn 合金,并在其上外延了高质量的张应变 Ge 薄膜,引入张应变可达 0.43%。2010 年,名古屋大学的 Shimura 等^[21]采用分子束外延(MBE)方法,结合低温 Ge 缓冲层技术与组分阶梯缓冲层技术,在 Si 衬底上外延生长了弛豫的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金,并在其上实现了拉应变最高达 0.72% 的 Ge 薄膜生长。使用大晶格衬底来外延张应变的 Ge 薄膜这种方法虽然可以引入较大的张应变,但是由于生长受到临界厚度的限制,应变越大则薄膜就越薄。而且要获得高质量的张应变 Ge 薄膜,对其衬底的晶体质量要求也很高,这些都限制了它的应用。

通过微机械的方法可以给 Ge 薄膜施加较大的局域机械张应变。2009 年,东京大学的 Lim 等^[22]通过微机械方式在 Ge 中引入了 1.5% 的双轴机械张应变。并研究证实了双轴张应变可以减小 Ge 直接带隙宽度,进一步增强直接带隙光发射几率和光增益,理论计算表明 Ge 在 2% 的双轴张应变下可以达到 1077 cm^{-1} 的光增益。2012 年,斯坦福大学的 Jain 等^[23]通过 Si_3N_4 悬梁微机械方式在 Ge 中引入 0.82% 的双轴机械应变。相比体 Ge,张应变的 Ge 薄膜在 1550 nm 波长的光致发光强度提高了 130 倍,积分强度增加了 260 倍。2013 年,保罗谢勒研究所的 Süess 等^[24]利用悬梁结构,给 Ge 空气桥施加了高达 3.1% 的单轴张应变。虽然 Ge 的发光峰位移动了 210 meV,发光强度比 Ge 衬底增强了 25 倍,但是并没有将 Ge 转变成直接带隙的材料。这里因为相比于双轴张应变,单轴张应变需要达到 4% 以上才能将 Ge 变成直接带隙材料。2014 年罗马第三大学的 Capellini 等^[25]利用 Si_3N_4 给数微米宽,最长达到 1 mm 的 Ge 条施加了最高 0.7% 的张应变。这种条形结构可以为 Ge 激光器提供良好的法布里-珀罗(FP)腔。虽然微机械的方法可以获得高质量和高张应变的 Ge 薄膜,但是其获得的张应变是局域应变,面积小,而且工艺比较复杂,有些方法也难以与 Si 的工艺兼容。相比与热张应变 Ge 和大晶格衬底外延的张应变 Ge,微机械的方法更具有灵活性和创造性,随着微机械加工技术的不断进步,应变水平仍然具有较大的提高空间,这将会是获得大张应变材料的重要方法。

3 Si 基 Ge 发光二极管和激光器

2009 年,中国科学院半导体研究所^[26]、麻省理工学院^[27]与斯坦福大学的研究小组^[28]独立研制出 Ge 发光二极管。图 1 为 Cheng 等^[28]的 Ge 发光二极管的电致发光光谱。器件为 PIN 结构,当正向偏压为 1.1~2.5 V 时,测量到峰值在 1565 nm 附近的室温电致发光。随着正向偏压的增大,发光峰值波长不断蓝移:正向偏压为 1.1 V 时,发光峰值波长为 1572 nm;而当正向偏压为 2.5 V 时,发光峰值波长则蓝移至 1565 nm。麻省理工学院研究小组使用的也是 PIN 结构,他们利用 Si-Ge 热失配,在 Ge 中引入了 0.25% 的张应变。在室温下,Ge 发光二极管的发射波长在 1610 nm 左右。斯坦福大学小组使用的是 n⁺-Ge/p⁻-Ge/p⁺-Si 结构,也在 Ge 中引入了 0.2% 的热张应变,观察到了峰位为 1600 nm 的室温电致发光。小注入时,发光强度与注入电流的 0.94 次方成正比;大注入时,发光强度与注入电流的 1.48 次方成正比。该研究结果也表明在一定温度范围内,发光强度随着温度升

高而增大,这和Ge的能带结构和发光机制相吻合。同年,厦门大学的Chen等^[29]在Si基的热张应变Ge虚衬底上外延了张应变的Ge/SiGe量子阱,并观察到了Ge量子阱的直接带隙的室温光致发光。

2010年,麻省理工学院的Liu等^[30]实现了第一个Si基Ge室温光抽运脉冲激光器。他们在Si衬底上选择性外延生长了Ge波导结构,其中Ge波导引入了0.24%的热张应变,n型掺杂原子数浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。由于Ge的光增益比较小,为了获得足够的增益来克服损耗,Ge波导的长度较长(4.8 mm),波导的光出射两端都经过抛光处理。波长为1064 nm的脉冲激光器输出的脉冲抽运光通过半圆柱的透镜来抽运整个Ge波导。抽运光的脉冲周期为1.5 ns,脉冲激发功率密度为 300 kW/cm^2 。在脉冲功率为 $50 \mu\text{J}$ 的抽运下,观测到了激光峰值波长分别在1599、1606、1612 nm,并能观察到4.8 mm的Ge波导FP腔引起的周期振荡。该发光具有较明显的阈值特性和TE偏振。图2为Ge室温光抽运脉冲激光器在不同脉冲抽运功率下的边发射光谱。

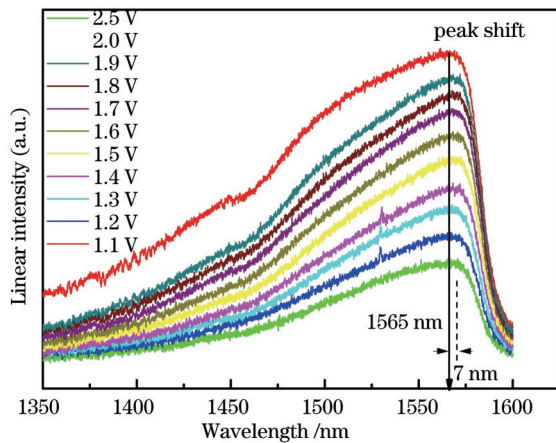


图1 硅上锗发光二极管的电致发光光谱

Fig.1 Electroluminescence spectra of Ge on Si light emitting diode

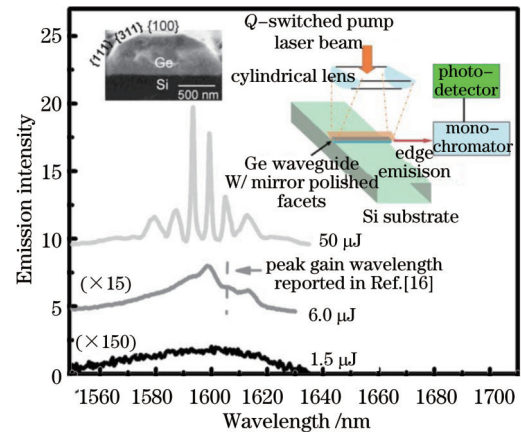


图2 Ge光抽运脉冲激光器在不同脉冲抽运功率下的室温边发射光谱

Fig.2 Room temperature edge emission spectra of Ge waveguide under various optical pulse powers

2011年,巴黎第十一大学的Chaisakul等^[31]向Ge/SiGe量子阱PIN波导调制器正向注入了电流,研究了其发光特性。在较大注入的情况下(大于 2.3 kA/cm^2),观察到了Ge/SiGe量子阱直接带隙的室温电致发光。发光峰位在1420 nm,且具有量子阱发光特有的TE偏振。发光强度随着注入电流的增大而增强,发光峰位则由于器件的热效应而随之红移。另外,实验中还观察到,在一定温度范围内,Ge/SiGe量子阱的发光随着温度的升高而增大的现象,这和Ge的能带结构和发光机制相同。

2012年,Liu等^[32]在Si衬底上生长了n型原位掺杂的应变补偿Ge/SiGe量子阱,n型掺杂原子数浓度为 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,并制成了发光二极管。在0.6~1.2 V的正向偏压下,观察到了Ge/SiGe量子阱的室温发光。图3中为n型应变补偿Ge/SiGe量子阱在不同正向电压下的电致发光的光谱。器件在大于0.6 V的正向偏压下,对应注

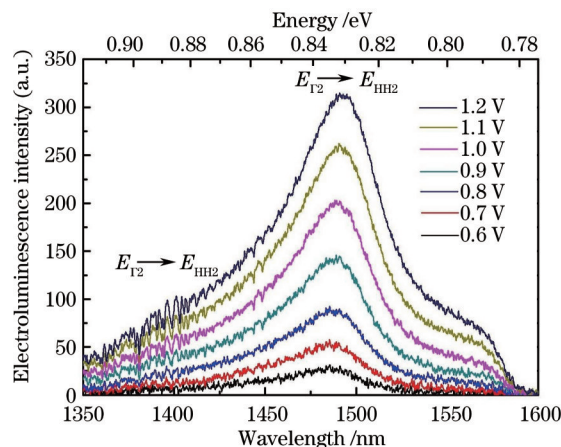


图3 n型应变补偿Ge/SiGe多量子阱发光二极管的电致发光光谱

Fig.3 Electroluminescence spectra of n-type strain-compensated Ge/SiGe MQWs light emitting diode

入电流仅为 390 A/cm^2 时,即观察到了 Ge/SiGe 量子阱在 1485 nm 处的室温直接带隙发光。发光峰的半峰全宽仅为 28 meV ,对应量子阱中束缚态 $E_{\Gamma_1} \rightarrow E_{\text{HH1}}$ 跃迁。在 1392 nm 附近,存在一个微弱的发光峰位,这个发光峰位来自于 $E_{\Gamma_2} \rightarrow E_{\text{HH2}}$ 跃迁。当注入电流密度变大时,发光强度增大,发光峰位由于器件的热效应而产生红移。

2012年,麻省理工学院的 Camacho-Aguilera 等^[33]成功实现了 Si 基 Ge 电注入脉冲激光器。该小组在 n^+ 的 Si 衬底上选择性外延生长了 Ge 波导结构,使用 delta 掺杂的方法将 Ge 波导中的 n 型掺杂原子数浓度提高到了 $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ^[34]。然后对 Ge 波导结构进行了化学机械抛光,以抛去 delta 掺杂的掺杂提供层和选择外延引起 Ge 波导表面的不同晶向。抛光后,Ge 波导的厚度为 $100 \sim 300 \text{ nm}$ 。在 Ge 波导上沉积了 p^+ 的多晶 Si,最后在上下表面蒸镀了电极。解理出 Ge 波导 $\langle 110 \rangle$ 面作为激光的出射端面,并沉积 SiO_2 薄层保护。脉冲电源的脉冲宽度为 $20 \mu\text{s} \sim 100 \text{ ms}$,占空比为 4%。为了防止器件在大电流注入下过热,需要外加温控系统将器件温度控制在 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 。当注入电流密度大于 280 kA/cm^2 时,观察到了 Ge 波导的激射现象,激发波长在 1600 nm 附近,随 Ge 波导厚度的不同而变化。该 Ge 激光器的最大光功率为 1 mW 。针对麻省理工学院的 Si 上 Ge 薄膜的光增益和光抽运 Ge 激光器的结果,保罗谢勒研究所的 Carroll 等^[35]提出了质疑。他们发现在光抽运下,不同的 Ge 薄膜样品中的光损耗均远大于在直接带产生的光增益,并认为 Si 衬底上的 0.25% 张应变、 n 型重掺杂的 Ge 无法获得光增益。因为,价带带内吸收和自由载流子吸收会产生强烈的光损耗。

尽管使用 0.25% 的热张应变可以减少 Ge 中 Γ 能谷和 L 能谷之间的能量差,但是 Ge 仍然是间接带隙的材料,而且 Γ 能谷电子的有效质量小于 L 能谷电子的有效质量,这都导致了电子在 Γ 能谷的占据率仍远低于 1%。另外, n 型重掺杂会对材料的晶体质量产生负面影响,不能无限制提高。所以,Si 基 Ge 器件的发光效率依然很低,还不能达到实际应用。因此,要获得高效的 Ge 发光器件,还需要将 Ge 转变为直接带隙的材料。

4 Si 基 GeSn 发光器件

理论计算表明,当 GeSn 合金中 Sn 质量分数约大于 8% 时,GeSn 就可以转变成直接带隙材料,从而实现高效发光。然而,GeSn 材料的难点主要集中在材料生长方面,即难以获得高质量高 Sn 组分 GeSn 合金。亚利桑那州立大学的 Grzybowski 等^[36-38]依靠在气源合成方面的优势(PhSnD_3 、 SnD_4 、 Ge_2H_6 、 Ge_3H_8),在 GeSn 合金的 UHV-CVD 生长研究上一直处于领先地位。2012 年,比利时微电子研究中心的 Vincent 等^[39]使用 SnCl_4 和 Ge_2H_6 作为气源,在有 Ge 缓冲层的 Si 衬底上,CVD 法生长出了 Sn 质量分数为 8% 的完全应变 GeSn 合金层。中国科学院半导体研究所的 Su 等^[40-41]在 GeSn 合金的 MBE 法生长方面也取得了很好的成果。

GeSn 发光器件在实验方面已经有了一些可喜的成果。2011 年,斯坦福大学的 Chen 等^[42]研究了不同 Sn 含量的 GeSn 合金的光致发光谱。GeSn 合金的发光随着 Sn 含量的提高而增强,并且是直接带的发光快速增强,间接带的发光逐渐消失。当 Sn 质量分数为 8.6% 的 GeSn 合金的发光强度比 Ge 的发光强度提高了 30 倍,图 4 为不同 Sn 组分的合金的室温光致发光谱。同年,斯图加特大学的 Oehme 等^[43]在有 Ge 缓冲层的 Si 衬底上制作出了 GeSn PIN 发光二极管,并与类似结构和工艺的 Ge PIN 发光极管进行了细致的比较。其中,

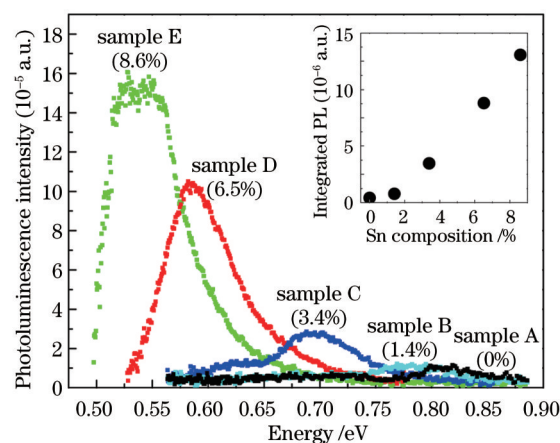


图 4 不同 Sn 组分的 GeSn 合金的室温光致发光谱

Fig.4 Room temperature photoluminescence spectra of GeSn alloy with various Sn contents

GeSn发光二极管的有源区为Sn质量分数为1.1%的300 nm厚的GeSn合金。室温下,GeSn器件的发光峰值在1590 nm处,相较于Ge发光二极管的发光峰值,向长波方向偏移了40 nm。亚利桑那州立大学的Grzybowski等^[44]对Si衬底上CVD生长的GeSn合金行了n型重掺杂,并观察了其在室温下的光致发光。结果表明,其发光强度相比于未掺杂的GeSn合金提高了一个数量级,这与Ge材料掺杂后发光增强的物理机制相同。同时,随着Sn含量的提高,直接带隙跃迁与间接带隙跃迁的发光强度比增大,进一步说明Sn的引入能够减小 Γ 能谷和L能谷间的差距,从而提高直接带跃迁几率。此外,Roucka等^[45]还制作出了GeSn/Si PIN异质结发光极管,并研究了其电致发光光谱和光致发光光谱。电致发光峰值随注入电流密度的变化表现为超线性,与理论计算大致吻合。

2013年,Tseng等^[46]使用低温MBE的方法在有Ge缓冲层的Si衬底上生长了Ge/Ge_{0.922}Sn_{0.078}双异质结构,并制成了发光二极管。在注入电流密度为318~490 A/cm²的条件下,观察到了器件的室温电致发光。尽管Sn质量分数高达7.8%,但是由于压应变的作用,Ge_{0.922}Sn_{0.078}还没有转变成直接带隙材料。器件的电致发光光谱有两个发光峰分别在0.545 eV(2.275 μ m)和0.573 eV(2.164 μ m),分别来自Ge_{0.922}Sn_{0.078}的间接带和直接带跃迁发光。同年,特拉华大学的Gupta等^[47]使用MBE法在n⁺-Ge衬底上外延了p型的Ge_{0.92}Sn_{0.08}合金,制成PN发光二极管。器件温度控制在100 K,在脉冲抽运下,观察到了GeSn的电致发光,如图5所示的不同电流注入下Ge_{0.922}Sn_{0.078}/Ge双异质结发光二极管的电致发光图。器件的电致发光随着温度的升高而降低,这是直接带材料常见的表现。当注入电流为100 mA,器件单边发光功率为54 μ W,四边总体的发光功率估计可以达到216 μ W。

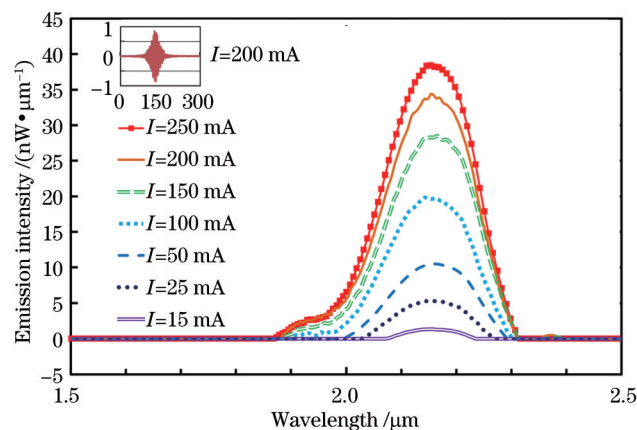


图5 不同电流注入下Ge_{0.922}Sn_{0.078}/Ge双异质结发光二极管的电致发光光谱

Fig.5 Electroluminescence spectra of Ge_{0.922}Sn_{0.078}/Ge double heterostructures light emitting diode under various currents

以上GeSn合金都是在Ge缓冲层或是Si衬底上低温外延得到的。由于GeSn合金和Ge之间仍然存在着较大的晶格失配,特别是Sn组分提高时。这会导致GeSn合金中存在缺陷和压应变,对GeSn的发光产生负面的影响。如果在GeSn合金中引入Si,则可以形成SiGeSn合金。通过调节不同的组分,可以获得晶格匹配的GeSn/SiGeSn结构。利用高质量的SiGeSn缓冲层,可以外延高质量的无应变或是张应变的GeSn/SiGeSn量子阱结构,对GeSn的发光非常有利。另外,该量子阱可以构成I型的能带结构,将载流子限制在势阱中,有效地降低GeSn激光器的激射阈值。因此,外延高Sn组分的GeSn合金、SiGeSn合金的缓冲层和限制层,以及GeSn/SiGeSn量子阱结构将会是GeSn激光器发展的一个重要方向。

GeSn激光器方面的研究主要在结构设计和理论计算阶段。2007年,麻省大学波士顿分校的Sun等^[48]根据理论计算出了与Ge晶格常数匹配的GeSiSn组分要求,并设计了Ge/Ge_{0.76}Si_{0.19}Sn_{0.05}量子阱的量子级联激光器结构。模拟结果表明,在300 K下,此结构激光器阈值电流密度为550 A/cm²。2010年,Sun等^[49]又设计出了GeSiSn/GeSn/GeSiSn双异质结激光器。计算结果显示,这种结构不仅可以实现GeSn/GeSiSn晶格常数的匹配,而且可以获得I类型的带边结构。采用Ge_{0.94}Sn_{0.06}和Ge_{0.75}Si_{0.15}Sn_{0.1}组分进行模拟,只能在200 K以下实现激射,并不能在室温下工作。随后,Sun等^[50]又在双异质结激光器的基础上,设计了晶格常数匹配的Ge_{0.90}Sn_{0.10}/Ge_{0.75}Si_{0.15}Sn_{0.1}多量子结构阱作为有源区的激光器。量子阱及势垒的厚度均为20 nm,这样的结构

能够实现激光器在室温下工作。同年,南洋理工大学的 Zhu 等^[51]对含有应变的 GeSn/GeSiSn 量子阱激光器的光学增益做了理论研究。他们选择 $x=0.02$ 的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金,研究了 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 层中 Si 和 Sn 组分对能带结构产生的影响。研究发现,增加势垒 ($\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 层) 中 Sn 的组分可以提高跃迁几率,原因是在 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 阱引入了张应变。同时,通过减小势垒层中 Si 的组分来也可降低 Γ 导带的带边,从而获得更大的光增益。厄巴纳伊利诺斯州大学的 Chang 等^[52]对应变平衡的 GeSn/GeSiSn 多量子阱激光器进行了理论分析和模拟,他们使用 $\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.16}$ 和 $\text{Si}_{0.09}\text{Ge}_{0.8}\text{Sn}_{0.11}$ 分别作为量子阱和势垒,由于晶格常数的差异,阱和势垒分别受到压应变和张应变。由于 $\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.16}$ 阱受到压应变的作用,能带结构中,HH 子带被抬升,并超过了 LH 子带,成为了能量最高的价带子带。此时空穴的准费米能级降低并进入价带,这有利于电注入下空穴在价带的积累,从而可以在较小的载流子密度下实现粒子数反转。对比发现,相较于 Ge 量子阱激光器,GeSn 合金作为增益介质,其电子有效质量要高出 52%, Γ 导带子带的电子具有更高的态密度,从而可更多地占据电子,提高光增益。最近,Huang 等^[53]的理论研究表明,在 Ge 中引入 Pb,也可以使 GePb 成为直接带隙材料,而且直接带隙转变点的 Pb 组分比 GeSn 材料直接带隙转变点的 Sn 组分更低,这为 Si 基 IV 族激光器的研制提供了一个新的材料选择。

5 结束语

Si 基 Ge 和 Ge 量子阱发光器件,发光对应的是直接带隙。直接带隙发光效率虽然很高,但是载流子占据几率比较小。虽然已经获得了 Ge 激光器,但发光效率仍然不高。要提高发光效率,则要求更大张应变的 Ge 薄膜,这仍然需要在材料和器件的结构方面有更多的创新。GeSn 材料是 Si 基 IV 材料中的新材料,也是一种有潜力实现 Si 基激光器的材料。在最近几年中,已经获得了极大的发展,发光效率获得了大幅的提高。在可以预见的将来,基于 GeSn 的 Si 基 IV 族激光器完全有可能实现。

参考文献

- 1 M Hochberg, T Baehr-Jones. Towards fabless silicon photonics [J]. Nature Photonics, 2010, 4(8): 492-494.
- 2 R Won, M Paniccia. Integrating silicon photonics [J]. Nature Photonics, 2010, 4(8): 498-499.
- 3 S S Iyer, Y H Xie. Light emission from silicon [J]. Science, 1993, 260(5104): 40-46.
- 4 D Liang, J E Bowers. Recent progress in lasers on silicon [J]. Nature Photonics, 2010, 4(8): 511-517.
- 5 H S Rong, R Jones, A S Liu, *et al.*. A continuous-wave Raman silicon laser [J]. Nature, 2005, 433(7027): 725-728.
- 6 H S Rong, A S Liu, R C Jones, *et al.*. An all-silicon Raman laser [J]. Nature, 2005, 433(7023): 292-294.
- 7 R Jones, H D Park, A W Fang, *et al.*. Hybrid silicon integration [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2009, 20(1): 3-9.
- 8 H Y Liu, T Wang, Q Jiang, *et al.*. Long-wavelength InAs/GaAs quantum-dot laser diode monolithically grown on Ge substrate [J]. Nature Photonics, 2011, 5(7): 416-419.
- 9 T Wang, H Y Liu, A Lee, *et al.*. 1.3 μm InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates [J]. Opt Express, 2011, 19(12): 11381-11386.
- 10 M V Fischetti, S E Laux. Band structure, deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge, and SiGe alloys [J]. J Appl Phys, 1996, 80(4): 2234-2252.
- 11 J F Liu, D D Cannon, K Wada, *et al.*. Deformation potential constants of biaxially tensile stressed Ge epitaxial films on Si(100) [J]. Phys Rev B, 2004, 70(15): 155309.
- 12 Z Liu, B W Cheng, Y M Li, *et al.*. Effects of high temperature rapid thermal annealing on Ge films grown on Si(001) substrate [J]. Chin Phys B, 2013, 22(11): 116804.
- 13 X C Sun, J F Liu, L C Kimerling, *et al.*. Direct gap photoluminescence of n-type tensile-strained Ge-on-Si [J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(1): 011911.
- 14 J F Liu, X C Sun, L C Kimerling, *et al.*. Direct-gap optical gain of Ge on Si at room temperature [J]. Opt Lett, 2009, 34(11): 1738-1740.
- 15 X X Wang, L C Kimerling, J Michel, *et al.*. Large inherent optical gain from the direct gap transition of Ge thin films [J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(13): 131116.
- 16 Y Bai, K E Lee, C W Cheng, *et al.*. Growth of highly tensile-strained Ge on relaxed $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ by metal-organic

- chemical vapor deposition [J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(8): 084518.
- 17 Y J Huo, H Lin, R Chen, *et al.*. Strong enhancement of direct transition photoluminescence with highly tensile-strained Ge grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(1): 011111.
- 18 N Pavarelli, T J Ochalski, F Murphy-Armando, *et al.*. Optical emission of a strained direct-band-gap Ge quantum well embedded inside InGaAs alloy layers [J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 110(17): 177404.
- 19 Y Y Fang, J Tolle, R Roucka, *et al.*. Perfectly tetragonal, tensile-strained Ge on $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ buffered Si(100) [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(6): 061915.
- 20 Y Y Fang, J Tolle, J Tice, *et al.*. Epitaxy-driven synthesis of elemental Ge/Si strain-engineered materials and device structures via designer molecular chemistry [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(24): 5910–5925.
- 21 Y Shimura, N Tsutsui, O Nakatsuka, *et al.*. Low temperature growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ buffer layers for tensile-strained Ge layers [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(6): S2–S5.
- 22 P H Lim, S Park, Y Ishikawa, *et al.*. Enhanced direct bandgap emission in germanium by micromechanical strain engineering [J]. *Opt Express*, 2009, 17(18): 16358–16365.
- 23 J R Jain, A Hryciw, T M Baer, *et al.*. A micromachining-based technology for enhancing germanium light emission via tensile strain [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(6): 398–405.
- 24 M J Süess, R Geiger, R A Minamisawa, *et al.*. Analysis of enhanced light emission from highly strained germanium microbridges [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(6): 466–472.
- 25 G Capellini, C Reich, S Guha, *et al.*. Tensile Ge microstructures for lasing fabricated by means of a silicon complementary metal-oxide-semiconductor process [J]. *Opt Express*, 2014, 22(1): 399–410.
- 26 W X Hu, B W Cheng, C L Xue, *et al.*. Electroluminescence from Ge on Si substrate at room temperature [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(9): 092102.
- 27 X C Sun, J F Liu, L C Kimerling, *et al.*. Room-temperature direct bandgap electroluminescence from Ge-on-Si light-emitting diodes [J]. *Opt Lett*, 2009, 34(8): 1198–1200.
- 28 S L Cheng, J Lu, G Shambat, *et al.*. Room temperature 1.6 microm electroluminescence from Ge light emitting diode on Si substrate [J]. *Opt Express*, 2009, 17(12): 10019–10024.
- 29 Y H Chen, C Li, Z W Zhou, *et al.*. Room temperature photoluminescence of tensile-strained $\text{Ge}/\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}$ quantum wells grown on silicon-based germanium virtual substrate [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(14): 141902.
- 30 J F Liu, X C Sun, R Camacho-Aguilera, *et al.*. Ge-on-Si laser operating at room temperature [J]. *Opt Lett*, 2010, 35(5): 679–681.
- 31 P Chaisakul, D Marris-Morini, G Isella, *et al.*. Room temperature direct gap electroluminescence from $\text{Ge}/\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}$ multiple quantum well waveguide [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(14): 141106.
- 32 Z Liu, W X Hu, C Li, *et al.*. Room temperature direct-bandgap electroluminescence from n-type strain-compensated Ge/SiGe multiple quantum wells [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(23): 231108.
- 33 R E Camacho-Aguilera, Y Cai, N Patel, *et al.*. An electrically pumped germanium laser [J]. *Opt Express*, 2012, 20(10): 11316–11320.
- 34 R E Camacho-Aguilera, Y Cai, T Bessette Jonathan, *et al.*. High active carrier concentration in n-type, thin film Ge using delta-doping [J]. *Optical Materials Express*, 2012, 2(11): 1462–1469.
- 35 L Carroll, P Friedli, S Neuenschwander, *et al.*. Direct-gap gain and optical absorption in germanium correlated to the density of photoexcited carriers, doping, and strain [J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109(5): 057402.
- 36 G Grzybowski, R T Beeler, L Jiang, *et al.*. Next generation of $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ ($y=0.01-0.09$) alloys grown on Si(100) via $\text{Ge}[\text{sub } 3]\text{H}[\text{sub } 8]$ and $\text{SnD}[\text{sub } 4]$: reaction kinetics and tunable emission [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(7): 072105.
- 37 J Taraci, J Tolle, J Kouvetakis, *et al.*. Simple chemical routes to diamond-cubic germanium-tin alloys [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(23): 3607–3609.
- 38 J Taraci, S Zollner, M R McCartney, *et al.*. Synthesis of silicon-based infrared semiconductors in the GeSn system using molecular chemistry methods [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(44): 10980–10987.
- 39 F Gencarelli, B Vincent, L Souriau, *et al.*. Low-temperature Ge and GeSn chemical vapor deposition using Ge_2H_6 [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(8): 3211–3215.
- 40 S J Su, B W Cheng, C L Xue, *et al.*. GeSn p-i-n photodetector for all telecommunication bands detection [J]. *Opt Express*, 2011, 19(7): 6408–6413.

- 41 D L Zhang, C L Xue, B W Cheng, *et al.*. High-responsivity GeSn short-wave infrared p-i-n photodetectors [J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(14): 141111.
- 42 R Chen, H Lin, Y J Huo, *et al.*. Increased photoluminescence of strain-reduced, high-Sn composition $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys grown by molecular beam epitaxy [J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(18): 181125.
- 43 M Oehme, J Werner, M Gollhofer, *et al.*. Room-temperature electroluminescence from GeSn light-emitting pin diodes on Si [J]. IEEE Photon Technol Lett, 2011, 23(23): 1751-1753.
- 44 G Grzybowski, L Jiang, J Mathews, *et al.*. Photoluminescence from heavily doped GeSn:P materials grown on Si(100) [J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(17): 171910.
- 45 R Roucka, J Mathews, R T Beeler, *et al.*. Direct gap electroluminescence from Si/Ge_{1-y}Sn_y p-i-n heterostructure diodes [J]. Appl Phys Lett, 2011, 98(6): 061109.
- 46 H H Tseng, K Y Wu, H Li, *et al.*. Mid-infrared electroluminescence from a Ge/Ge_{0.922}Sn_{0.078}/Ge double heterostructure p-i-n diode on a Si substrate [J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(18): 182106.
- 47 J P Gupta, N Bhargava, S C Kim, *et al.*. Infrared electroluminescence from GeSn heterojunction diodes grown by molecular beam epitaxy [J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(25): 251117.
- 48 G Sun, H H Cheng, J M Menéndez, *et al.*. Strain-free Ge/GeSiSn quantum cascade lasers based on L-valley intersubband transitions [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(25): 251105.
- 49 G Sun, R A Soref, H H Cheng. Design of an electrically pumped SiGeSn/GeSn/SiGeSn double-heterostructure midinfrared laser [J]. J Appl Phys, 2010, 108(3): 033107.
- 50 G Sun, R A Soref, H H Cheng. Design of a Si-based lattice-matched room-temperature GeSn/GeSiSn multi-quantum-well mid-infrared laser diode [J]. Opt Express, 2010, 18(19): 19957-19965.
- 51 Y H Zhu, Q Xu, W J Fan, *et al.*. Theoretical gain of strained GeSn_{0.02}Ge_{1-x-y}Si_xSn_y quantum well laser [J]. J Appl Phys, 2010, 107(7): 073108.
- 52 G E Chang, S W Chang, S L Chuang. Strain-balanced Ge_zSn_{1-z}-Si_xGe_ySn_{1-x-y} multiple-quantum-well lasers [J]. IEEE J Quantum Electron, 2010, 46(12): 1813-1820.
- 53 W Q Huang, B W Cheng, C L Xue, *et al.*. Comparative studies of clustering effect, electronic and optical properties for GePb and GeSn alloys with low Pb and Sn concentration [J]. Physica B: Condensed Matter, 2014, 443: 43-48.