

· 综 述 ·

硅基半导体光电子材料的第一性原理设计

黄美纯

(厦门大学物理学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 具有特定功能的半导体材料的计算设计, 是计算材料科学的一个重要研究领域. 由于半导体的诸多性质取决于价带顶和导带底的电子态及其中的载流子分布, 因此带隙的大小和能带极值的对称性便成为半导体材料设计最受关注的问题. 为了进一步解决硅基光电子集成(OEIC)技术发展的瓶颈, 设计具有直接带隙特性的硅基新材料并使其成为有效的光发射体, 是一项富有挑战性的工作. 本文在分析大量半导体能带结构的基础上, 给出类 sp 系列半导体由间接带隙过渡到直接带隙的主要物理机制, 并以对称性概念、芯态效应和电负性差效应为基础, 提出一种新的直接带隙半导体材料设计方案. 根据这个方案所表达的设计思想, 我们对当前十分受关注的硅基光发射材料进行了计算设计. 结果发现, 用 VI 族元素在硅生长时进行周期性插层的、具有正交和四角点群对称性的人工微结构材料 $VI_A/Si_m/VI_B/Si_m/VI_A$ 具有直接带隙特性. 其中当 $m=5$ 或奇数时, 材料有四角结构对称性, 而 $m=6$ 或偶数时是正交结构对称性. $VI_{A(B)}$ 是在 $\langle 001 \rangle$ 生长方向生长的单层 VI 族元素. 这类材料的优点在于可自然地与硅实现晶格匹配, 与微电子技术相兼容, 并可较容易的用现行的 MBE、MOCVD 或 UHV-CVD 生长方法实现. 预期这类新材料及其相应器件的研制开发, 将大大开拓全硅 OEIC 和硅光子集成(PIC)技术的进一步发展.

关键词: 硅基材料; 直接带隙; 对称性; 材料设计

中图分类号: O 471.5

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2005)06-0874-10

1 引 言

计算材料科学作为理论物理与材料学的交叉学科, 其主要任务, 一是物性计算研究, 即运用物理学的基本原理计算和研究已知材料的各种物理、化学性质. 这有利于人们深入认识材料物性的微观物理来源, 从而开拓新的应用领域. 二是新材料计算设计, 即根据人们提出的材料性能要求, 利用物理、化学等基础学科的理论概念, 探索和设计符合要求的新材料. 新材料的设计和研制, 是当今高技术的物质基础.

计算材料科学的研究历史实际上可以追溯到上世纪 20 年代中期. 因为量子力学诞生之后随即被应用于固体材料的物性研究并出现许多出色的工作. 早期的计算材料科学, 主要利用半经验方法进行各种理论研究. 这是因为被研究的对象属于原子和电子数都十分巨大的多粒子体系, 不可能找到问题的严格解析解, 但可利用实验可测参数的经验值和已有的方程导出其它

物性参数. 因此, 在半经验方法中, 经验参数的数目至少与材料种类一样多, 而且, 绝大多数工作属于物性计算研究的范畴. 直到上世纪 60 年代中期, Hohenberg-Kohn^[1] 及 Kohn-Sham^[2] 提出密度泛函理论(DFT)和局域密度近似(LDA), 才摆脱半经验算法的束缚, 诞生不依赖于实验参数的所谓从头算(*ab initio* calculation)或第一性原理(First principles)的研究方法. 这个方法现在已成为计算材料科学、计算化学和计算凝聚态物理的核心技术, 应用十分广泛, Kohn 教授因此荣获 1998 年 Nobel 化学奖.

究竟什么是物理世界的第一性原理, 似乎没有人专门阐明其内涵. 许多物理学家认为, 当今描述原子及比原子小的体系的最精确的理论是量子电动力学(QED)理论. 因此, QED 理论称得上是微观世界的第一性原理. 在凝聚态物理及材料科学领域, 在密度泛函理论的框架内, 如果不考虑高能辐射修正, 人们只需要电磁理论、Schrödinger 方程或/和 Dirac 方程及很少几个与具体材料无关的参数, 即电子质量和电荷 m, e ; 原子质量和电荷 M, Z ; Bohr 半径 a_0 ; Planck 常数 h 及精细结构常数 α , 就可以描述多粒子体系的各种性质. 这就是本文所指的第一性原理的含义. 换句话说, 凝聚态物理中的第一性原理并不涉及更深奥的基础物理问题, 例如电子质量从何而来、精细结构常数为何大约等

收稿日期: 2005-09-12

基金项目: 国家自然科学基金委“九五”重大项目(69896260), 重点项目(60336010)和面上项目(10274064, 60077029)资助

作者简介: 黄美纯(1937-), 男, 教授, 博导.

E-mail: mchuang@xmu.edu.cn

于 $1/137$ 以及它是否随时间而变等等,而把上述 7 个参数视为不变的自然常数。

本文要介绍的并不是针对已知材料的物性从头计算,而是新材料的计算设计。它主要包含两个步骤:首先必须根据提出的材料功能要求,分析研究要达到这些要求所需的材料参数的性质,再进行新材料的原子构成和晶格类型的设计。第二必须对设计出的新材料进行第一性原理电子结构计算,审查是否符合要求。这时半经验方法往往是无能为力的,因为没有实验参数可供利用。如果结果不能令人满意,需要进一步调整设计模型或改进计算方法和精度。

具体说,本文将介绍一类硅基光电子新材料的计算设计思想、模型和初步结果。我们将在第二部分简述这类材料的研究背景、最近的进展和存在的问题。基于这个分析,提出设计直接带隙硅基材料是较好的解决方案之一。然而如何设计直接带隙的半导体新材料却没有现成的原理可依循。因此,我们在广泛分析综合已有半导体材料带隙类型的基础上,提出一种便于操作的设计思想。实际上这个设计思想所包含的物理学原理十分简单,它们早就隐藏在已有的大量实验和理论计算的数据中,只不过还没有人从中提炼并给予明确阐述。本文第三部分将简单介绍这个设计思想。第四部分描述我们设计的硅基光发射新材料的模型和初步计算结果。这些结果表明,本文的设计方案具有更加明确的物理基础和硅工艺的兼容性。我们注意到,同单纯的材料物性从头算对比,材料的计算设计更需要预先有解决问题的物理模型,才能防止许多无效的计算工作量。这并不意味着从头算的工作没有物理,因为通过计算结果的深入分析,可以发现新问题、新现象和新的物理过程。最后,第五部分给出简单的小结。

我们的计算设计和初步计算结果尚需实验的检验。毫无疑问,计算设计的材料属于理想的结构,生长出由理论设计的新材料并非易事,必定会遇到许多实际难题需要克服。这些理论与实验相互配合的问题将另行讨论。

2 最近的进展和存在问题

本文关注的是硅基光电子材料及其器件的研究。众所周知,硅微电子技术的发展是 20 世纪最引人注目的高技术成就之一,已经引起社会乃至人们日常生活的巨大变革。现在,当 Si 微电子技术越来越接近其量子极限的时候,信息和通讯技术对进一步提高传输速率,开发研制超高速、超大容量的光电子集成芯片提出挑战。于是硅基信息光电子材料的研究开发便成为世界范围特别受关注的重大研究课题。

由于体材料硅是一种间接带隙半导体,其导带底位于布里渊区 X 点附近,间接光跃迁必须借助于其它准粒子,如声子的参与。由于间接跃迁几率远小于直接跃迁,因此硅不能成为有效的光发射体。近 20 多年来,人们想方设法改变硅的这一缺点都没有成功。不过,近年来对硅基材料的研究表明,仍然有可能改变硅的这一内禀的缺陷。主要策略包括:(a) 利用布里渊区折叠原理^[3],选择适当的层数 m, n , 可使 $(\text{Si})_m/(\text{Ge})_n$ 超晶格成为准直接带隙材料;(b) 合成硅基合金,如 FeSi_2 等^[4],也具有接近直接带隙的电子结构;(c) 在硅中,掺入稀土离子作为发光中心;(d) 利用具有强烈发光能力的多孔硅^[5~7];(e) 低维硅量子结构,如硅量子阱、量子线和量子点的光学特性;(f) 硅纳米晶体^[8];(g) 硅/绝缘体超晶格^[9]和(h) 硅纳米柱(nano-pillars)^[10]等,这些都是实现改进硅基光电子性质的可能途径。

最近,关于硅基光电子材料和器件的实验研究出现令人鼓舞的进展。意大利 Trento 大学 Pavese 教授的研究组发表了在硅纳米晶上发现光增益的重要论文^[11]。他们提出一个在硅纳米晶中实现粒子数反转的三能级图。这三个能级分别是价带顶、导带底和带隙内的界面态能级。吸收泵浦光(波长 390 nm)使电子从价带顶跃迁到导带底,然后快速(纳秒量级)弛豫到导带底下方的界面态。界面态上的电子有很长的寿命,因而可实现粒子数反转。于是由界面态到价带顶的复合有可能出现受激发射。由于描述光放大的一个重要参数是光增益截面, Pavese 测得每个 Si 纳米晶的光增益截面为 $(0.5 \sim 5) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 。虽然这个数值仍然比 InAs 量子点的光增益截面小三个量级,但由于他们采用离子注入方法,硅纳米晶的面密度比单层 InAs 量子点也高出三个量级,使得二者的净材料增益大致处于同一数量级。总之,硅纳米晶在短波激光泵浦下有光增益已经获得实验证实,是一项颇受重视的发现。

但是, Pavese 得到的并不是相干光输出,也不是电注入发光,距离实现硅激光器尚有一段路要走。实际上,覆盖着 SiO_2 的硅纳米晶的电子结构依然保留了体材料硅间接带隙的某些特征,还不能像已有的直接带隙材料,如 GaAs 那样实现电注入式的激光输出。此外,硅纳米晶的发光依赖于界面态,是较慢的(10 微秒量级)发光,比 GaAs 的纳秒量级发光慢得多,说明其发光过程存在着发热与光子发射之间的竞争。估计用这种方法制作硅发光二极管(LED),只能获得兆赫量级的开关时间,与高速光互联所要求的吉赫以上至少尚差 3~4 个量级。

另一项进展是由美国北 Carolina 大学的华裔学者 Zhang Qi 等完成的。他们采用结晶 Si/O 超晶格制作

c-Si/O 结构的 LED,发现它具有超稳定的可见光(峰值位置 ~ 2 eV)电致发光输出^[12].他们公布的数据表明,器件工作 7 个月发光强度依然稳定,几乎没有下降的趋势.这个特性显然比多孔硅优越.对于开发全硅基光电子-微电子集成芯片有重要现实意义.

他们认为,在纳米量级的硅层之间插入氧单层可使硅中的电子接受量子约束.我们的理论研究认为,氧单层由于厚度太小(小于 0.5 nm),它所起的量子约束效应很小,甚至可被忽略.因此,Zhang 等人获得的绿色电致发光的机制仍然需要进一步研究.

还有一项重要进展来自英国 Surrey 大学 Home-wood 的研究组.他们建议一种被称为位错工程的方案,实现了室温硅基 LED 的有效发光^[13].他们采用标准的硅片处理工艺,用离子注入方法把硼注入硅中.硼在硅中,既是产生 p-n 结的掺杂剂,又可以用它引入位错环.用这种方法形成的位错阵列是一个与 p-n 结平行的平面.用位错工程制作的 Si-LED,发光波长峰值依赖于温度,在 1.130~1.150 μm 之间.发光响应时间为 ~ 18 μs .器件的室温外量子效率 $\sim 2 \times 10^{-4}$,如果计及器件的边反射,据称外量子效率可达 10^{-3} ,即为 GaAs 的大约 1/10.作为研发的初始阶段,是个很有实用前景的结果.

虽然上述许多实验研究的解决方案都非常令人注目,大多数发表在 Nature 和 Science 等著名期刊中,使硅基光发射材料和器件的探索又激起新的热情.但仔细分析上述硅基材料或器件的发光过程,不难发现它们多数与表面或界面态有关,这就使其光响应速度太慢,不能满足超高速信息处理和传输技术的要求.真正实现单片光电子集成(OEIC)还必须进一步探索并从根本上改进硅基光发射材料的性能.

为解决这个问题,从物理原理的角度考虑主要有两种办法,即设法使硅的间接带隙改性成为直接带隙及充分利用量子约束效应以回避硅的间接带隙问题.最近大量关于量子线和量子点、量子级联激光器及其光学性质的研究属于后一种方法.本文则立足于能带改性的探索,主要目标是设计具有直接带隙特性的硅基材料,希望既能避免界面态参与发光过程又能兼顾与硅微电子工艺实现自然兼容.

研究的目标之一是寻找导致直接带隙的原因,并运用它们构造出新的半导体材料.不幸的是,尽管“带隙”这个概念来自能带理论,但现代能带理论却未能明确给出上述问题的答案.对一种未知的固体材料,只有完成了能带计算,才能知道它有没有带隙以及带隙的类型是直接或间接.

实际上,围绕半导体的带隙问题的研究已有半个

世纪的历史.一种从化学键的观点分析和预言半导体带隙的方法早在上世纪 60 年代就由 Mooser 和 Pearson 做过总结^[14].70 年代 Phillips 在其专著中从半导体的键和能带的物理联系出发,分析了带隙与化学键离子性之间的关系^[15].近 20 年来,为了克服局域密度近似(LDA)带来的带隙估计过小问题,进行了多方面的努力.最有代表性的是发展了准粒子 GW 近似方法^[16~18]和 sX-LDA 方法^[19],它对半导体带隙的修正,可以得到大致与实验相符的结果.最近,关于含时间密度泛函理论(TDDFT)^[20,21]及其应用的研究迅速发展,有可能成为研究凝聚态体系激发态性质的有力工具.所有这些重要进展已经为我们提供了半导体带隙来源的主要物理机制和决定带隙大小的比较清楚的物理图象,同时,它也是当今带隙工程的主要理论依据.

但是,以上的大量努力主要集中在带隙大小的预言和修正上,几乎不涉及关于带隙直接或间接特性的预言.从材料计算设计的角度看,不能满足于“炒菜式”的大量计算,从中选出符合要求的结果.为了尽量减少搜索性的计算量,必须在执行能带计算之前有比较确切的物理思想作指导.下一部分将简述我们的设计思想和由此设计出的新材料模型.

3 计算设计——原理和模型

鉴于实际半导体材料的多体复杂性,不仅其电子结构没有解析解,决定其带隙类型的因素也不可能有严格可靠的解析理论.但是我们相信,决定直接带隙的重要因素必定隐藏在大量实验和理论所确定的能带结构数据中.我们综合分析了大约 50 个最常用的半导体材料的能带结构参数,包括元素半导体和化合物半导体以及一些新的半导体材料.发现决定带隙类型的主要因素有三个,即芯态效应、原子的电负性差效应和晶体对称性效应.实际上这三个效应都是作用在价电子上的晶体有效势的重要组成部分.前两个效应在前人的能带计算文献中也曾经指出过,不过有关的论述比较分散,也不是从材料设计的角度分析问题.下面将对此作系统阐述.

3.1 芯态效应

首先考虑元素半导体 Si, Ge 和 α -Sn.它们的三个导带底的能量相对于价带顶(能量零点)随芯态壳层的增加,有如下变化规律:

- (1) X 点导带底的能量 X_1 并没有明显变化;
- (2) L 点的导带底能量 L_1 则不断降低,从 Si 到 Sn 的降低幅度大约是 1.5 eV.
- (3) 特别值得注意的是 Γ 点导带底 Γ_2 的能量随

芯态增大显示出快速下降的趋势,下降幅度大约为 4 eV.

这三个导带底能量的变化趋势不仅表明 Si, Ge, Sn 的导带底分别在 X (附近), L 和 Γ (α -Sn 已是 0 带隙材料),更重要的是它预示出芯态效应对于设计直接带隙材料的重要性. 因为随着芯态增大,材料将由间接带隙转变为直接带隙. 在设计直接带隙 IV 族合金时,选择较重的 Sn 作为材料的组成原子将不可避免. 最近 Benzair 和 Aourag 计算了假想的类闪锌结构的 SiC, GeC 和 SnC 的电子结构^[22],结果也表明材料的 Γ_1 导带底随 Si, Ge, Sn 芯态的增大迅速下降,导致 SnC 成为直接带隙半导体. 从另一个角度看,材料的能带结构与格常数存在相当敏感的关系,这已经是众所周知的结果. 即便是同一种材料,格常数增大最敏感的效应也是 Γ 导带底能量的迅速降低. 而实现常温常压下材料的格常数增大的一种自然的方法就是选择芯态较大的原子来替代. 从这个角度看,这里的芯态效应与格常数对能带结构的影响具有类似的物理机制. 图 1 (a) 给出了芯态效应的图示,其中芯态大小用芯电子数 $Z_c = Z - Z_v$ 表示.

3.2 电负性差效应

对于化合物半导体,组成晶体的两种原子之间存在所谓极性键,它与原子间的电负性差直接相关. 在赝势理论中,它表现为势的反对称部分. 图 1 (b) 和 (c) 分别画出两个典型的闪锌结构系列 $Ga-V$ 和 $III-Sb$ 的三个导带底随电负性差的变化规律. 由于我们的研究对象主要是 sp^3 半导体,因此采用对 sp 材料特别合适的 Pauling 电负性标度^[23] 作图. 可以看出, Γ 导带底的能量随电负性差的减小而迅速向 Γ 价带顶靠近,使上述两个系列中的 GaAs, GaSb 和 InSb 成为直接带隙半导体,而电负性差较大的 GaP 和 AlSb 为间接带隙材料. 虽然目前还没有理论能够定量说明这个变化规律,

而且我们注意到如果采用别的 (如 Phillips) 电负性标度,其变化规律就不如此明显. 尽管如此,半导体导带底能量在 Pauling 电负性标度下的这一变化趋势仍然可以作为设计某些直接带隙材料的借鉴.

以上两个效应表明,晶体对称性相同时,半导体的直接间接带隙特性的变化为:

- (1) 芯态越大越有利于获得直接带隙.
- (2) 电负性差越小越有利于从间接带隙过渡到直接带隙.

这个结果在一定意义上可以作为我们选择原子种类的参考,但是它们并不能完全说明已有的数据. 例如上述两个典型的 III-V 系列,就有重要的例外:

- (1) 在 AlN(d) AlP(ind) AlAs(ind) AlSb(ind) 系列中,只有电负性差最大、芯态最小的 AlN 为直接带隙,这与前两个效应是相互矛盾的.
- (2) 在 GaN(d) GaP(ind) GaAs(d) GaSb(d) 系列中, GaN 是直接带隙,虽然其电负性差比 GaP 大而芯态较小.

这个事实说明,这两个系列半导体材料能带结构的直接间接带隙趋势还存在需要进一步探明的机制.

3.3 对称性效应

实际上, AlN 和 GaN 的带隙类型之所以与相应系列的材料不同,重要的原因之一是由它们的晶体对称性不同决定的. 究竟什么样的晶体对称性才有利于形成直接带隙? 这是需要探讨的问题. 为了揭示对称性与带隙类型之间的联系,表 1 列出大约 50 个最常见的半导体的有关数据.

仔细观察表中列出的半导体的对称性和带隙类型之后不难发现,这个极为普通的表中蕴含着一些前人尚未明确揭示的规律:

- (1) 主要的半导体材料都具有 O_h , T_d 和 C_{6v} 对称性,当然也不排除其它对称性,如 D_{6h} , D_2 等. 让我们把

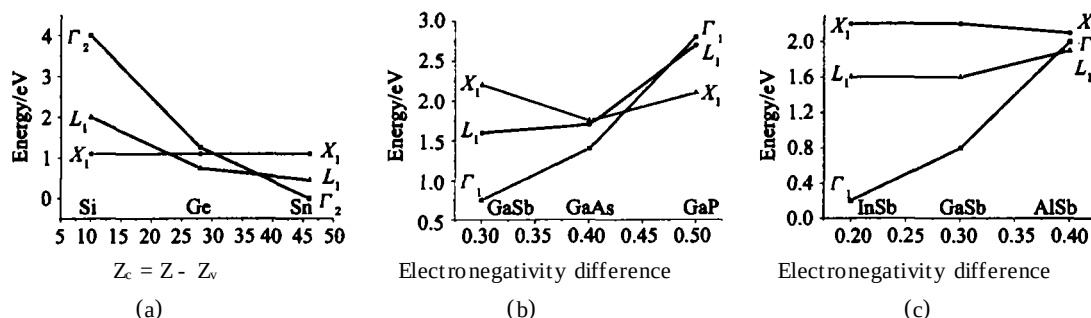


图 1 元素半导体和两个系列的 III-V 化合物半导体三个导带底 (Γ , X , L) 的能量随芯态电子数 (a) 和原子电负性差 (b) (c) 变化的趋势. 能量零点在价带顶

Fig. 1 The energies (Γ , X , L) at conduction band bottom vs the electrons in core states for element semiconductors (a) and the energies (Γ , X , L) vs electronegativity difference between the component atoms in compound semiconductors (c and c)

表 1 主要半导体材料的点群对称性和带隙类型的分布

Tab.1 A Crystal (point group) symmetry and band-gap type for the semiconductors

Group IV			II-V			II-VI			I-VII			Others		
SC	PG	d/i	SC	PG	d/i	SC	PG	d/i	SC	PG	d/i	SC	PG	d/i
C	O_h	i	BN	D_{6h}	i	ZnO	C_{6v}	d	CuCl	T_d	d	MnO	O_h	i
Si	O_h	i	BP	T_d	i	ZnS	C_{6v}	d	CuBr	T_d	d	NiO	O_h	i
Ge	O_h	i	BAAs	T_d	i	ZnS	T_d	d	CuI	T_d	d	GaSe	D_{6h}	d
Sn	O_h	d/0	AlN	C_{6v}	d	ZnSe	T_d	d	AgCl	O_h	i	InSe	D_{6h}	d
SiC	T_d	i	AlP	T_d	i	ZnTe	T_d	d	AgBr	O_h	i	BC ₂ N	D_2	d
GeC	T_d	i	AlAs	T_d	i	CdS	C_{6v}	d	AgI	T_d	d			
SnC	T_d	d	AlSb	T_d	i	CdS	O_h	i	AgI	C_{6v}	d			
CSi ₂ Sn ₂	D_2	d	GaN	C_{6v}	d	CdSe	C_{6v}	d						
CGe ₃ Sn	D_2	d	GaP	T_d	i	CdSe	O_h	i						
			GaAs	T_d	d	CdTe	T_d	d						
			GaSb	T_d	d	HgS	T_d	d						
			InN	T_d/C_{6v}	d	HgSe	T_d	d						
			InP	T_d	d	HgTe	T_d	d						
			InAs	T_d	d									
			InSb	T_d	d									

SC = Semiconductors; PG = Point group; d/i = direct or indirect gap

晶体对称性与带隙类型的分布作一简单统计,可以看出:具有 O_h 立方对称性的材料全是间接带隙,其中包括 II-VI 族中在高压下由六角结构(C_{6v})相变为稳定的立方结构(O_h)的 CdS 和 CdSe. 此外 I-VII 族 Ag 的卤化物中,具有 O_h 对称性的 AgCl 和 AgBr 也是间接带隙材料. 唯一的例外是 α -Sn, 但它是零直接带隙,已经不是严格的半导体材料.

(2) 具有六角 C_{6v} 对称和 D_2 对称性的材料,包括新的超硬材料 BC₂N^[24], 全是直接带隙.

(3) 闪锌结构 T_d 对称性和 D_{6h} 对称性的材料两种带隙类型都有,其中 HgSe 和 HgTe 只有很小的直接带隙,如计入相对论修正,将成为半金属^[25]. 暂时忽略这些细节,其直接带隙材料数大约占 75%.

如果定义同一对称点群中具有直接带隙类型的材料百分数为 F_d , 并用点群的群阶 g 描述对称性的高低. 将统计的 F_d 与群阶 g 作图,便得到一个有趣的规律,如图 2 所示. 这个图十分明确地表明,降低晶体对称性,即减少对称点群的操作数有利于设计和合成具有直接带隙的半导体材料. 事实上布里渊区折叠效应也可以视为降低晶体对称性的重要效果之一. 例如从 T_d 对称降低为 C_{6v} 时,面心立方布里渊区的线长 Γ -L 等于六角布里渊区线长 Γ -A 的两倍, T_d 的 L 导带底便折叠为 C_{6v} 的 Γ 导带底,导致直接带隙. 当然,直接带隙的物理来源还有其它因素,如导带底与价带顶波函数的对称性. 作为晶体几何特征的结构对称性通过晶体势或电荷密度分布而在电子结构性质上反映为带

隙类型的转变是可以理解的.

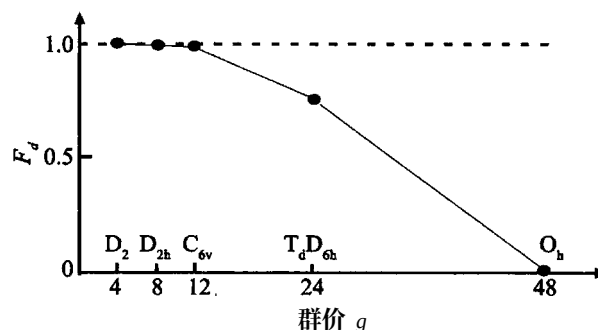


图 2 晶体对称性与半导体带隙类型的统计关系

Fig. 2 A relationship between crystal symmetry and band gap type

必须说明的是,这个图的主要统计对象是 sp^3 和类 sp^3 杂化的半导体,也包括一些离子晶体及个别磁性离子氧化物. 不排除在表中继续增加其它更为复杂的半导体材料,但我们相信,其变化总趋势不会有定性上的差别. 半磁半导体、大多数磁性材料和过渡金属氧化物有更复杂的机制,其带隙类型的确定还要考虑自旋自由度及电子强关联效应等更加复杂的因素,是今后需要继续研究的课题.

3.4 直接带隙 Si 基新材料的计算设计模型

前面阐述的降低对称性原理为我们提供了计算设计的方向,可使人们在执行能带结构计算之前确定晶体结构模型有章可循. 对于 Si 基材料而言,可用两个基本方法降低晶体的对称性:

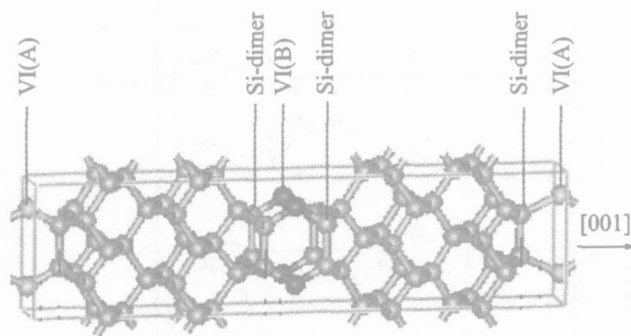


图3 硅基微结构材料 VI/ Si₁₀/ VI/ Si₁₀/ VI 的原胞
插层 VI 族原子为单层,已经考虑清洁表面硅原子的二聚化重构

Fig. 3 The unit cell model for Si-based materials VI/ Si₁₀/ VI/ Si₁₀/ VI. The inserted VI atoms layer is a monolayer, the dimer reconstruction on the surface has been considered

方法 I:在 Si 中进行原子替换,或制作合金,使其对称性从 O_h 点群降为闪锌 T_d 或体心四角 (BCT) 或对称性更低的结构。

方法 II:在 Si 中进行非硅原子的周期性原子插层,造成低对称性的材料。

这两种方法都可以实现对 Si 间接带隙的重大改性,但方法 II 更适用于生长工艺的要求,即在执行原子层生长时只要求一种原子。我们的计算设计采用这种方法。

首先,要求对插层原子进行适当选择。虽然从理论上,非 Si 原子插层都能实现对称性降低,但晶体生长动力学要求仔细选择插层原子,以便能够实现稳定的结构,以及与硅原子的化学键饱和。这就必须考虑插

层原子与 Si 的键合性质。从硅微电子工艺的知识出发,我们选择 VI 族原子就是考虑到 Si 与它们可以形成类似 SiO₂ 的稳定结合。其次,关于插层原子的层厚和周期的选择也要根据已有的实验研究进行调整。已有研究表明,当原子插层,如 O 的厚度在 2~4 nm 量级,由它形成的 SiO₂/ Si 超晶格中,虽然 Si 中的电子受到量子约束,但 Si 的能带结构依然保存间接带隙的某些特性,而且较厚的 SiO₂ 将倾向于形成非晶结构,使它与硅之间产生许多界面态,这是我们的设计中需要避免的。第三,当原子插层小于 5 层时,量子约束效应基本消失,电子不会被限制在硅层中运动,有利于新材料的能带改性。基于以上考虑,我们选择单层的原子插层,周期(即 Si 的层厚)为 1~2 nm,由此形成的 Si 基微结构模型如图 3 所示。

建议的硅基微结构模型 VI/ Si_m/ VI/ Si_m/ VI 中, VI = O, S, Se, Te 等 VI 族元素, $m = 2n$ 或 $2n + 1$, 是 Si 在 [001] 方向的层数。 n 是 ≥ 3 的整数。初步 DFT-LDA 计算研究表明: Se/ Si_m/ Se/ Si_m/ Se 体系是一种具有直接带隙特性的新型半导体材料。其它 VI 族元素与 Si 组成的材料,如 O/ Si_m/ O/ Si_m/ O 和 S/ Si_m/ S/ Si_m/ S 只得到准直接带隙材料(下面分析)。Te/ Si 体系的 LDA 带隙有较大的负值,可能是金属。但采用不同原子交叉插层的 Se/ Si_m/ O/ Si_m/ Se 和 Se/ Si_m/ S/ Si_m/ Se,则得到直接带隙的结果。

4 结果和讨论

我们的能带计算以 DFT-LDA 理论为基础,采用第一性原理混合基赝势方法。晶体波函数由平面波展开,模守恒从头赝势由 Hamann 等^[26] 给出的方法构

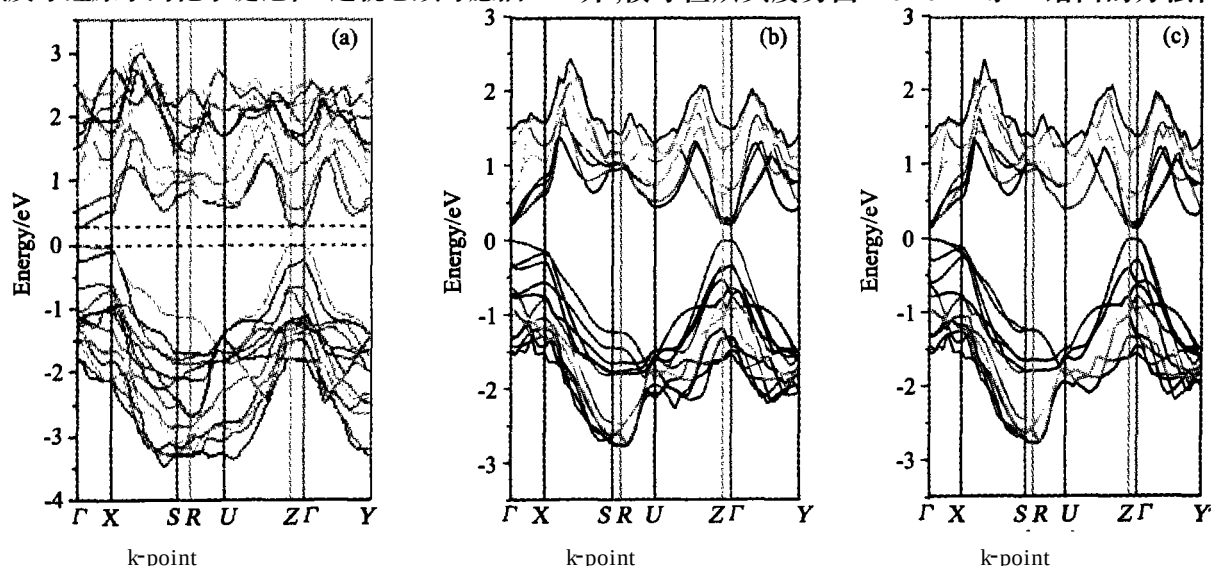


图4 三个硅基微结构材料 Se/ Si₁₀O/ Si₁₀Se (a), Se/ Si₁₀S/ Si₁₀Se (b) 和 Se/ Si₁₀/ Se/ Si₁₀/ Se (c) 的能带结构

Fig. 4 Band structures for Se/ Si₁₀O/ Si₁₀Se (a), Se/ Si₁₀S/ Si₁₀Se (b) 和 Se/ Si₁₀/ Se/ Si₁₀/ Se (c)

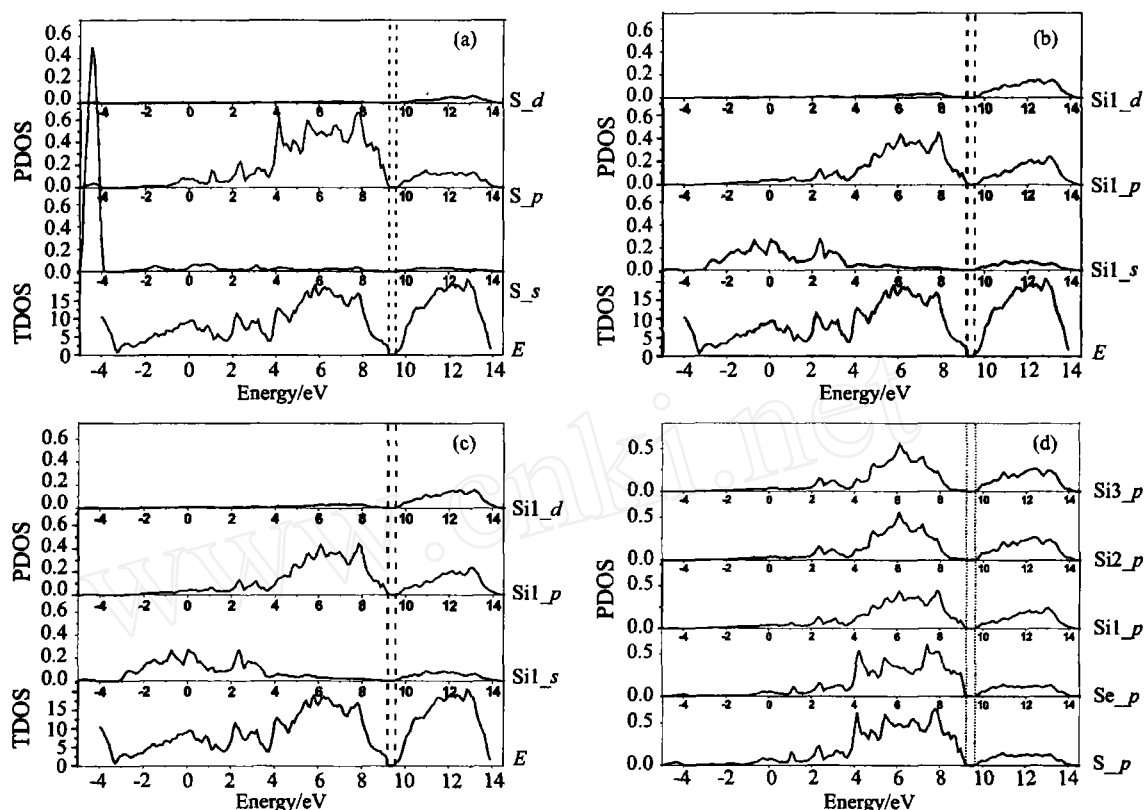


图5 插层原子及插层附近硅原子的分波态密度

(a) 硫原子类 s , p , d 态密度, (b) 硒原子类 s , p , d 态密度, (c) 最靠近插层的硅原子类 s , p , d 态密度, (d) 插层原子和附近三层硅的类 p 态密度.

Fig. 5 The partial density of states in the inserted atoms and Si atoms nearest the VI atoms

造. 交换关联势采用 Ceperly 等^[27] 给出的形式. 波函数展开时所需要的平面波数目可以通过观察晶体总能量与平面波切断动能的关系给出, 本计算中平面波的切断动能为 12.0 Ry. 在 Kohn-Sham 方程的自洽迭代求解过程中, 简约布里渊区的 k 点数也经过优化. 对于 VI/Si_m/VI/Si_m/VI, 由于 Si-VI 键长对能带结构及带隙有较大的影响. 为了获得稳定的晶格结构, 计算总定时设定原子可动并使总能最小及原子所受的力趋于零, 达到原胞结构的优化. 最近, 我们又用超软赝势及著名的能带计算 VASP 程序包进行了复核, 得到相同的结果.

已经得到的三个硅基微结构材料 Se/Si₁₀/O/Si₁₀/Se, Se/Si₁₀/S/Si₁₀/Se 和 Se/Si₁₀/Se/Si₁₀/Se (以下简称 (VI_A, VI_B/Si)) 的能带结构分别如图 4 所示, 其中图 4(a, b) 分别是 (Se, O/Si) 和 (Se, S/Si) 在硅中交叉插层得到的硅基微结构材料, 它们与 (Se, Se)/Si (图 4(c)) 体系一样, 其带隙均体现 Γ 点的直接带隙特性. 我们也计算过单纯用 O 和 S 插层的体系 (O, O/Si) 和 (S, S/Si), 只获得准直接带隙结构^[28~31], 虽然最小直接带隙也在 Γ 点, 但其 x 价带顶比 Γ 略高. 采用芯态较大的 Se 原子与 O 或 S 交叉插层, 可能由于芯态效

应及电负性差更小便得到理想的结果^[32].

因为我们的初步计算采用局域密度近似 (LDA), 带隙的 LDA 理论值分别为 0.3, 0.25 和 0.2 eV. 这些数值偏小来自 LDA 无法描述激发态, 因此不可能是材料的真正带隙. 半导体带隙实际大小的理论计算涉及激发态理论, 通常需要进行带隙的准粒子 GW 修正^[16] 或采用屏蔽交换 LDA (sX-LDA) 方法修正^[19]. 例如 Si 和 Ge 的 LDA 带隙分别为 ~ 0.4 和 ~ -0.05 eV, 它们的 GW 修正值 ~ 0.8 eV^[16], 修正后才能与实际观察值一致. 我们正在进行带隙准粒子修正的计算, 在完成计算之前, 对于现在所研究的 Si 基微结构材料, 其 GW 带隙修正值暂时假定与 Si 相当是合理的. 这样, 上述三个新材料的带隙大约在 1.0~1.1 eV 之间.

我们的硅基新材料模型在插层原子和硅原子之间没有悬挂键, 因此也不存在界面态. 这一点在上述的能带图中已经可以看出. 此外, 还可以从插层原子及其附近硅原子的态密度分析也可以得到论证. 图 5 给出了态密度分析的部分结果, 其中图 5(a, b) 是插层原子 S 和 Se 的类 s , p , d 分波态密度与总态密度的对比, 氧的情形与此相似从略. 图 5(c) 是最靠近插层原子的那一

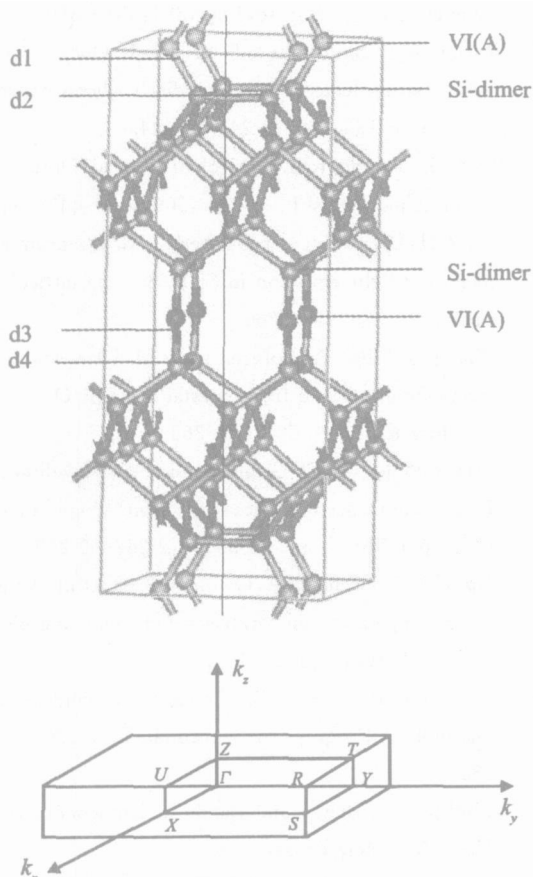


图6 硅基微结构材料 VI/ Si₅/ VI/ Si₅/ VI 的原胞
插层 VI 族原子为单层,已经考虑清洁表面硅原子的二聚化重构

Fig. 6 The unit cell model for Si-based materials VI/ Si₅/ VI/ Si₅/ VI. The inserted VI atoms layer is a monolayer, the dimer reconstruction on surface has been considered

层硅的 s, p, d 态密度与总态密度的对比图. 这三个图非常清楚地表明价带顶态密度的主要贡献来自插层原子和硅原子的类 p 电子. 图 5(d) 表示插层原子 Se 和 S 以及插层原子附近三层硅的类 p 电子态密度. 可以看

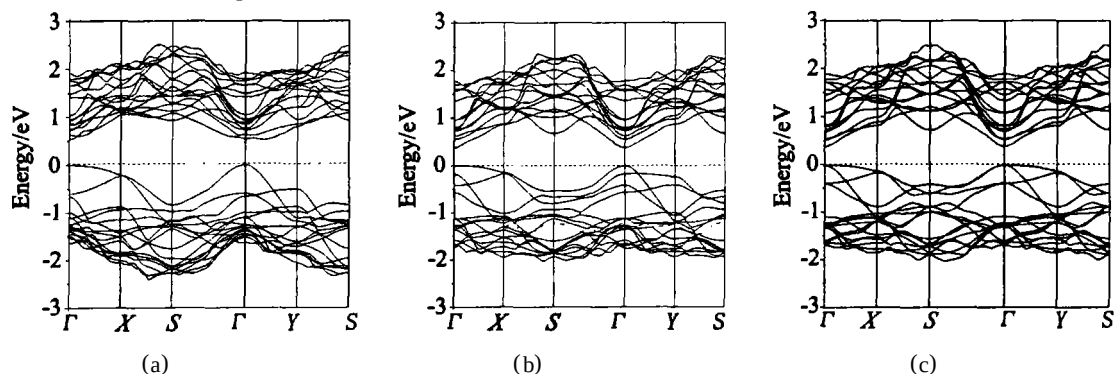


图7 三个奇数层 Si 体系的能带结构

(a) Se/ Si₅/ O/ Si₅/ Se, (b) Se/ Si₅/ S/ Si₅/ Se (c) Se/ Si₅/ Se/ Si₅/ Se

Fig. 7 Band structures of Si-based with odd layers Si

出,只有 Si $1-p$ 对价带顶态密度有大的贡献,这一特性与体硅材料中所有硅原子都有相同贡献的特性截然不同,是新材料能获得能带改性的主要表现,它反映插层原子与最近邻硅的键合起重要作用.

如果该微结构中的 Si 为奇数层,考虑表面原子的二聚化,其原胞 xy 平面成为 (2×2) 结构,如图 6 所示.

我们得到,如下三个体系的能带结构也具有 Γ 点直接带隙特性,如图 7. 可以看出,其直接带隙特性甚至比偶数层硅的体系更为理想. 带隙的大小分别为 0.5, 0.4 和 0.4 eV.

我们提出的直接带隙半导体设计思想,通过对硅基光子材料的计算设计表明它是有效的和便于操作的. 利用周期插层原子直接把硅的晶体对称性由 O_h 降低为 D_{2h} ,可以使硅的能带结构获得有效的改性,以至于成为直接带隙半导体.

关于 Si 基直接带隙材料的理论和实验探索已有十几年历史,基础研究和应用技术的探索都有许多进展. 但从 OEIC 产业开拓性发展和要求的角度看,都尚未成功. 至今主要手段仍然依靠 III-V 或 II-VI 器件的光子学元件与硅的混合集成. 2001 年初在 Nature 上面发表美国宾州大学 Zhang Pei-hong (张培鸿) 与加州大学 Cohen M L 教授研究组合作的一篇文章^[33],他们根据芯态效应和部分离子性效应(即电负性差效应),经多次试验巧妙地设计出两种结构特殊的直接带隙 IV 族合金 CSi_2Sn_2 和 CGe_3Sn . 用我们的对称性原理来考察,相当于采用原子替换方法导致对称性降低因而得到直接带隙特性. 这两种材料都是体心四角 ($bct-D_2$) 结构,由于形变 CGe_3Sn 的对称性比 CSi_2Sn_2 稍低. 对称性更低的 CGe_3Sn 其直接带隙出现在 Γ 点,而 CSi_2Sn_2 则出现在 X 点. 由原子替换构造的晶体,生长工艺的控制十分困难,至今没有实验方面的报道,可能必须采用更精细的原子操纵技术进行生长,如果

这样,产业化将有相当大的难度.

对比而言,采用原子周期插层方法具有更加实用的推广应用价值.降低对称性原理不仅对硅基材料有用,还可以推广到其它间接带隙半导体体系,如 AlAs, 金刚石等材料的能带改性.它们也有巨大的研究开发价值.我们设计的 Si 基微结构材料,与硅衬底可实现晶格的自然匹配,生长工艺上用现行的 MBE、MOCVD 或 UHV-CVD 即可满足,并比较易于控制.一旦实验研究取得突破,OEIC 技术将会有重大发展,各种应用也将应运而生,产业化的前景是无可估量的.

5 结 语

计算材料科学近年来的蓬勃发展已经把密度泛函理论及其计算方法推向高技术应用领域.新材料的计算设计就是其中一个特别活跃的、受关注的领域.与一般材料物性计算的差别在于物理学基本原理在计算设计中起到更加突出的先导作用.根据对称性降低原理设计的硅基微结构新材料 (Se, O/ Si), (Se, S/ Si) 和 (Se, Se/ Si) 已经在 DFT-LDA 理论上证明它们是直接带隙半导体.进一步的理论工作包括带隙的准粒子 GW 修正和随后光学矩阵元的计算将另行发表.

致谢:感谢王启明院士自始至终给予鼓励和关注,并进行非常有益的讨论.感谢本课题组朱梓忠教授和研究生张建立、吕铁羽、陈捷和陈德艳等的合作.本文是国家自然科学基金重大研究计划《理论物理学及其交叉学科若干前沿问题》,2002 年度学术交流会的大会特邀报告.正式发表时只作个别字句修改.

参考文献:

- [1] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron Gas[J]. Phys. Rev., 1964, 136:B868.
- [2] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Phys. Rev., 1965, 140:1 133.
- [3] Gnutzman U, Clavsecker K. Appl. Phys., 1974, 3, 9.
- [4] Ch H, Rosen Schafer B, Moritz H, et al. Gas source molecular beam epitaxy of FeSi₂/ Si (111) heterostructures[J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 62:2 271.
- [5] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical dissolution of wafer [J]. Appl. Phys. Lett., 1990, 57:1 045 - 1 048.
- [6] Cullis A G, Canham L T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon [J]. Nature, 1991, 353:335 - 338.
- [7] Hirschman K D, Tsybeskov L, Dutttagupta S P, et al. Silicon-based light emitting devices integrated into microelectronic circuits[J]. Nature, 1996, 384:338 - 340.
- [8] Walson W L, Szajowski P F, Brus L E. Quantum confinement in size-selected surface-oxidised silicon nanocrystals [J]. Science, 1993, 262:1 242 - 1 244.
- [9] Pavesi L, Dal Negro L, Mazzoleni C, et al. Optical gain in silicon nanocrystals[J]. Nature, 2000, 409:440 - 444.
- [10] Lu Z H, Lockwood D J, Baribeau J M. Quantum confinement and light emission in SiO₂/ Si superlattice[J]. Nature, 1995, 378:258 - 260.
- [11] Zhang Q, Filios A, Lofgren C, et al. Ultra-stable visible electroluminescence from crystalline c-Si/ O superlattice [J]. Physica, 2000, E8:365 - 368.
- [12] Nassiopoulous A G, Grigoropoulos S, Papadimitriou S. Electroluminescent device based on silicon nanopillars [J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 69:2 267 - 2 269.
- [13] Ng W L, Lourenc M A, Gwilliam R M, et al. An efficient room-temperature silicon-based light-emitting diode[J]. Nature, 2001, 410:192 - 194.
- [14] Mooser E, Pearson W B. The chemical bond in semiconductors[J]. Progress in Semiconductors, 1960, 5:141 - 188.
- [15] Phillips J C. Bonds and Bands in Semiconductors[M]. USA:Academic Press, 1973.
- [16] Hybertsen M S, Louie S G. Electron correlation in semiconductors and insulators[J]. Phys. Rev., 1986, B34:5 390 - 5 413.
- [17] Aryasetiawan F, Gunnarsson O. The GW method[J]. Rep. Prog. Phys., 1998, 61:237.
- [18] Aulbur W G, Jonsson L, Wilkins J W. Quasi-particle calculations in solids[J]. Solid State Physics, 2000, 54:1 - 231.
- [19] Seidl A, Gorling A, Vogl P, et al. Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem [J]. Phys. Rev., 1996-I, B53:3 764.
- [20] Runge E, Gross E K U. Density-functional theory for time-dependent systems[J]. Phys. Rev. Lett., 1984, 52:997.
- [21] Petersilka M, Gossmann U I, Gross E K U. Excitation energies from time-dependent density-functional theory [J]. Phys. Rev. Lett., 1996, 76:1 212.
- [22] Benzair A, Aourag H. Electronic structure of the hypothetical cubic zincblende-Like semiconductors SiC, GeC and SnC[J]. Phys. Stat. Sol. (b), 2002, 231 (2):411 - 422.
- [23] 电负性标度数据引自[15]表 2.5.
- [24] Mattesini M, Matar S F. Search for ultra-hard materials: theoretical characterisation of novel orthorhombic BC₂N crystals[J]. Int. J. Inorganic Materials, 2001, 3:943 - 957.

- [25] Deboeuij Y P L, Kootstra F J, Snijders G. Relativistic effects in the optical response of HgSe by time-dependent density functionals theory [J]. Int. J. Quantum Chem., 2002, 85: 450 - 454.
- [26] Hamann D R, Schluter M, Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials[J]. Phys. Rev. Lett., 1979, 43: 1494.
- [27] Ceperley D M, Alder B I. Ground state of the electron Gas by a stochastic method[J]. Phys. Rev. Lett., 1980, 45: 566.
- [28] 黄美纯. 半导体量子结构和 Si 基光电子材料设计的新进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2001, 40, 242 - 250.
- [29] Huang Meichun, Zhu Zizhong. An exploration for Si-based superlattices structure with direct-gap[A]. The 4th Asian Workshop on First-principles Electronic Structure Calculations[C]. 2001. 12.
- [30] Huang Meichun, Zhu Zizhong. A new Si-based superlattices structure with direct band-gap[A]. Proc. of 5th Chinese Symposium on Optoelectronics[C]. 2001. 44 - 47.
- [31] Huang M C, Zhang J L, Li H P, et al. A computational design of Si-based direct band-gap materials[J]. International J. of Modern Physics B, 2002, 16: 4279 - 4284.
- [32] 张建立, 黄美纯, 李惠萍, 等. 直接带隙硅基超晶格 $\text{VI}_A/\text{Si}_m/\text{VI}_B/\text{Si}_m/\text{VI}_A$ 的设计[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2003, 42: 265 - 269.
- [33] Zhang Peihong, Crespi V H, Chang E, et al. Computational design of direct-bandgap semiconductors that lattices-match silicon[J]. Nature, 2001, 409: 69 - 71.

An ab initio Computational Design of Si-based Optoelectronic Materials

HUANG Mei-chun

(Dept. of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract : A computational design of the semiconductor materials with specific functional has been become an important research field in computational materials science. Owing to the properties of the semiconductor are depended on the electronic states and the current carrier distribution at valence band top and conduction band bottom, therefore the band-gap values and the symmetry of the band extremes are the most attention problems in materials design. In order to solve the bottleneck in the technical development of all-silicon optoelectronic integration circuit, to design a Si-based new materials with direct band-gap and make it, as an effective light emitter is a challenge work. On the basis of the band-gap type analysis to many semiconductors, the main mechanisms of the band-gap type transition from indirect to direct gap are given in this paper. A new scheme for obtaining direct-gap semiconductors is suggested based on the symmetry concept, core-states effect and electronegativity differences effect of the component atoms. These idea leads us to design the Si-based materials and the results shown that the new micro structure materials with formula $\text{VI}_A/\text{Si}_m/\text{VI}_B/\text{Si}_m/\text{VI}_A$ are the direct gap semiconductors, in which the crystal symmetry is tetragonal (for $m = 5$ or odd) and orthorhombic (for $m = 6$, even). The $\text{VI}_{A(B)}$ is a monolayer VI group elements in the grown direction $\langle 001 \rangle$. The advantage of these materials is that the lattice parameter can be spontaneous matching with Si (001) and the fabrication technology will be compatible with silicon microelectronic technology. The materials may be easy to realize by a convenient scheme such as MBE, MOCVD and UHV-CVD methods. It is expect that the development of these new materials and related devices will exploit a more progress of the all-silicon OEIC and silicon photonic integration circuit (PIC).

Key words : Si-based materials; direct band-gap; symmetry; materials design