

半导体材料基因组计划: 硅基发光材料

骆军委 李树深

Semiconductor Materials Genome Initiative: silicon-based light emission material

Luo Jun-Wei Li Shu-Shen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 207803 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.207803

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207803>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金属微结构纳米线中等离激元传播和分光特性

Plasmonic propagation and spectral splitting in nanostructured metal wires

物理学报.2015, 64(9): 097803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097803>

Au 的金属颗粒对二硫化钼发光增强

PL enhancement of MoS₂ by Au nanoparticles

物理学报.2014, 63(21): 217802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217802>

内嵌圆饼空心方形银纳米结构的光学性质

Optical properties of silver hollow square embedded disk nanostructures

物理学报.2014, 63(10): 107803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107803>

超小间距纳米柱阵列中的谐振调制

Tuning surface plasmons in nanorod arrays with ultrasmall spacing

物理学报.2013, 62(23): 237806 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.237806>

纳米表面二维周期半圆凹槽增强硅薄膜太阳能电池光吸收

Nano surface two-dimensional periodic half-round grooves enhanced light absorption in silicon film solar cell

物理学报.2013, 62(16): 167801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167801>

专题: 硅基光电子物理和器件

半导体材料基因组计划: 硅基发光材料*

骆军委[†] 李树深

(中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

(2015年4月7日收到; 2015年5月12日收到修改稿)

材料基因组计划旨在通过实验、计算和理论的有机整合协同创新, 实现新材料研发周期减半, 研发成本减半, 以期加速在清洁能源、国家安全、人类福利等方面的进步. 半导体材料的研究和发展奠定了半导体科学技术在当前人类社会发展中的至关重要的地位, 半导体材料基因组计划的实施将促使半导体科学技术的研究和应用进入一个崭新的时代. 本文基于基因遗传算法理论设计硅基发光材料的研究工作探讨了半导体材料基因组计划的实施构想. 首先简单介绍了硅基发光的应用前景和开发硅基发光材料所面临的挑战. 随后介绍了基于模拟达尔文物种进化的基因遗传算法和高精度高性能的能带结构计算方法, 设定高效带边发光这一目标, 逆向设计拥有直接带隙发光的二维 Si/Ge 超晶格和一维 Si/Ge 核-多壳纳米线, 为实施半导体材料基因组计划提供了一个范例, 显示了材料基因组计划的强大力量和巨大价值. 最后对半导体材料基因组计划的实施提了几点建议.

关键词: 材料基因组计划, 硅基发光, 超晶格, 纳米线

PACS: 78.67.-n, 73.22.-f, 71.15.-m

DOI: 10.7498/aps.64.207803

1 半导体材料基因组计划介绍

自20世纪80年代以来, 技术的革新和经济的发展越来越依赖于新材料的出现. 特别是在经过信息技术革命后, 美国政府充分认识到材料革新对技术进步和产业发展的重要作用. 在复兴制造业的战略背景下, 美国总统奥巴马于2011年6月24日在卡内基梅隆大学宣布实施“材料基因组计划”(materials genome initiative, MGI)^[1], 其主要目的是试图把新材料的开发周期缩短一半, 研发成本减半, 以期加速在清洁能源、国家安全和人类福利等领域先进材料的应用, 加强美国在21世纪继续保持在高新技术产业和军用装备的竞争优势. 自从美国提出实施“材料基因组计划”后, 包括中国在内的世界各国政府纷纷跟进, 提出各自的“材料基因组计划”. 在中国“材料之父”师昌绪院士的建言下, 国务院批准设立“新材料专项”(即第18专项), 预期将在该专项的资助下实施中国版的“材料基因组计划”. 2014年12月4日, 美国白宫的官方网站公

布了《材料基因组战略规划》^[2], 本规划是美国国家层面的最高技术投资和发展规划, 是继2001年《美国国家纳米技术战略规划》之后首个国家级的材料技术发展规划. 本规划详细描述了材料基因组计划提出的背景; 材料领域面临的主要挑战; 材料基因组计划预期实现的战略目标; 材料基因组在国家安全、人类福利、清洁能源、基础设施及消费品领域可能带来的巨大成绩. 材料基因组计划的核心内容是通过实验、计算和理论的有机整合协同创新, 实现材料开发过程中各个层面的数据共享, 转变材料研发的模式. 主要基础设施包括计算工具、实验工具、数据数字化以及协作网络四大部分. 正如生物DNA序列数据的开放共享加速了人类基因组计划的进程、促进了生物信息技术产业的形成壮大, 材料基因组计划旨在通过材料数据的私密性和公开性的协调统一, 扩大实验仪器、模拟计算工具、材料基础数据的可获得性, 把先进材料从发现、开发、生产和应用等所有环节的开发速度提高一倍. 数据共享与计算工具的开发对“材料基因组计划”的成功实施起到至关重要的作用, 大规模高性能并行计算

* 量子信息与量子科技前沿协同创新中心(2011计划)、中组部青年千人计划和国家自然科学基金(批准号: 61474116)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: jwluo@semi.ac.cn

机系统的快速发展,准确预测材料性能的计算模拟工具的开发,高性能数据库和数据挖掘技术的发明等为“材料基因组计划”的实施提供了坚实的基础.当前,新材料的研发主要依靠研究者的科学直觉和“试错法”进行大量的重复实验.最近,在工程领域出现了集成材料计算工具与拥有计算和分析的高级信息技术相结合的新材料开发成功范例,这表明材料基因组计划的实施非常有希望把现有的材料研发周期从20—30年缩短到2—3年^[1].材料基因组按照应用或者物理化学特性可以细分为不同的子类^[2,3],如半导体材料基因组、催化材料基因组、新能源材料基因组、生物材料基因组、超级钢材料基因组、航空材料基因组等.

半导体科学技术在当前人类社会发展过程中扮演着至关重要的作用.半导体科学技术的进步为全社会带来了互联网的普及和信息产业的发展,为人类的生活和生产带来了变革.半导体科学技术是信息产业的核心和基础,是推动传统工业转型升级的物质支撑,是促进经济社会发展和保障国家安全的战略性、基础性和先导性基石,是世界各主要工业国家投入巨资竞相发展的高精尖技术.半导体科学技术还在不断孕育新兴产业,如新能源、固态照明、移动互联、物联网、大数据、云计算、智能家电等.半导体科学技术一直在蓬勃发展,新的材料、思想、技术不断涌现,如新型二维材料的出现有可能为我们带来更高性能的器件和新的应用技术,半导体自旋电子学的发展可能应用到新型自旋器件中.半导体材料的研发奠定了当前半导体技术取得的地位,半导体材料基因组计划的实施将促使半导体科学技术的研究和应用进入一个崭新的时代.本文作者之一骆军委曾经作为美国能源部“能源前沿研究中心”逆向设计中心的骨干成员,过去几年已经在半导体材料基因组方面开展了一些研究工作,例如对于硅自旋量子比特应用,基于基因遗传模拟方法逆向设计了硅(Si)量子阱,使它的谷间能级劈裂提高了一个量级,这将显著提高硅量子比特的自旋相干时间,达到可实际应用的水平^[4];对于光电集成技术急需解决的硅基发光材料,基于基因遗传模拟方法逆向设计了直接带隙发光的Si/Ge超晶格^[5]和纳米线^[6],这也是本文后面部分的主要内容.

2 硅基发光材料的应用

Si是最重要且应用最广的半导体材料,是微电子工业和太阳能光伏工业的基础材料.它具有储

量丰富、化学稳定性好、无环境污染、大单晶、高纯度、可掺杂、高传导率、存在高度匹配的本征氧化物绝缘体等优点.特别是,拥有高度兼容的高质量本征氧化物SiO₂,使Si区别于锗(Ge)和镓砷(GaAs)等其他半导体材料成为半导体行业的基础材料.Si的这些优点确保了半导体微电子技术在过去40年一直遵循摩尔定律的预言持续高速发展.在硅技术的发展历程中,科学家们攻克了一个又一个原本被认为不可逾越的关键技术,例如在互补金属氧化物半导体(CMOS)技术中引入绝缘衬底上生长硅单晶(SOI),SiGe合金和应变硅等不同的硅基材料改良.光刻的衍射极限触发了深紫外和极紫外光源以及先进的亚波长光刻技术^[7]的研究,维系了摩尔定律.当前微电子技术发展所面临的最为关键的障碍是金属互连的物理极限.把光子学器件和电子学器件集成在同一基片上,用光互连代替金属互连的光电集成技术被认为是突破金属互连物理极限的一个有效解决方案^[7],该方案的成功实现还将催生其他的潜在应用.相对于金属导线,光数据通信提高了数据速率并避免了电磁干扰问题,特别地,它具有响应速度快、传输容量大、存储密度大、处理速度快、可微型化和集成化等优点,因此光电集成技术可以带来新的功能和实现电路板间、同一板上的芯片间,甚至同一芯片的不同核间更快的数据通信.硅基光电集成技术也可以应用于包括光交换阵列和光纤的光电组件在内的光通信其他领域.相对于其他半导体材料,硅晶片具有最低生产成本和最高单晶质量,是发展CMOS兼容的硅光子学工业的最好理由.一个基本的光子学系统包括了一个激光器、一个光调制器^[8]、一个光波导和一个光探测器等光子学器件.微电子技术中所有的组件都集成在单个晶片上,使用并行制造技术同时制作几十亿个单元.但是,当前光子学技术中的各个功能单元还不能集成在同一个晶片上,无法使用并行制造技术进行大规模高效率地制作.依赖成熟的硅技术把光子学器件和电子学器件集成在同一晶片上,把CMOS工艺兼容的激光器、光调制器、光波导和光探测器等主要组件整体集成到微电子电路中从而实现光电子集成电路,是半导体工业的一个长期愿望.其他的几个关键光子学组件已经取得了巨大进展,但是硅晶片上激光器^[9]目前还没有实现室温高效发光,这严重阻碍了硅基光电子集成电路的实现和发展^[7,10].

3 硅基发光材料的挑战

Si 和 Ge 都是间接带隙半导体材料. 电子一般待在导带能量最低处, 即对于 Si 它位于布里渊区的 X 点, 对于 Ge 它位于布里渊区的 L 点. 空穴一般待在价带能量最高处, 它位于 Γ 点, 所以 Si 和 Ge 中电子和空穴的辐射复合不符合光学跃迁所需的动量守恒定律, 需要一个额外的辅助声子来满足动量守恒定律从而实现光学跃迁. 声子辅助的光跃迁是一个二阶微扰过程, 它的发光效率要比一阶光跃迁的直接带隙半导体的发光效率高好几个数量级, 这导致了硅基发光和光电调制器的效率非常低, 严重阻碍了整个硅基光电子集成电路技术的发展. 为了解决光电子集成电路的光源问题, 科学家们进行了长期的研究, 已经提出了三条不同的解决途径来实现硅片上光源 [9–11]. 第一条途径是在硅片上集成高发光效率的直接带隙 III-V 族光源, 第二条途径是稀土 (如铟) 掺杂硅材料或者调控位错和缺陷引起的局域态来实现辐射发光, 第三条途径是基于 Si, Ge 或 SiGe 合金等进行能带工程实现高效的全 IV 族光源. 第一条途径又分为键合 [11] 和直接外延这两种方法. 键合方法 [11] 是在 Si 片上生长几个纳米厚度的非结晶层, 然后把 III-V 族材料长非结晶层上, 从而实现 Si 片上集成 III-V 族发光材料. 直接外延方法是把 III-V 族材料通过外延方法直接生长在 Si 片上. 但是高密度位错和热稳定性成为制约第一条途径 [10,12] 发展的最大障碍. 例如直接带隙 III-V 族材料和 Si 之间存在晶格和热膨胀失配以及极性材料和非极性材料的结合等问题, 导致了每平方米多达 10^8 – 10^{10} 个位错, 这严重降低了它的发光效率. 采用特殊表面处理、应变超晶格、低温缓冲层和图案衬底生长等方法可以把位错密度降到每平方米 10^5 – 10^6 个, 但是仍然要比用于室温连续波长激光器的 InP 和 GaAs 外延晶片的位错密度高两个量级以上. 同时, 稳定性和均匀性的问题仍然没有很好的解决方案, 这将成为阻碍将来实际应用的关键因素 [10]. 第二条途径的主要问题是在单晶硅中的稀土元素的固溶度很低, 而且只有很低比例的稀土杂质具有光学活性, 使它不能成为有效的室温发光中心 [10,13]. 第三条途径是自然之选, 对它的研究可以追溯到硅集成电路的发展初期 [9], 它面临的主要挑战是发光热淬灭和激子辐射复合寿命太长, 这都是由于 Si 基材料的间接带隙发光导致的 [9,14]. 在过去 50 年, 全 IV 族光

源的研究 [9] 主要集中在多孔硅、Si/SiO₂ 超晶格、Si 量子点、Si/Ge 量子阱等系统. 虽然量子束缚效应被认为可以缓解光学跃迁的动量守恒要求, 但是目前还没有在低维硅基量子结构中实现高效的全 IV 族光源. 最近, 本文作者之一骆军委和他的合作者基于基因遗传算法逆向设计了高效的直接带隙发光 Si/Ge 超晶格 [5] 和 Si/Ge 核-多壳量子线 [6], 为实现 CMOS 技术兼容的全 IV 族光源提供了有效方案, 有望早日实现硅光电子集成电路技术. 在本文的剩余部分, 我们将首先分析为什么在低维 Si 量子结构中即使形成了直接带隙, 但它们的发光效率仍然非常低, 不能用作 Si 晶片上的发光器件. 然后我们着重介绍逆向设计高效发光的直接带隙 Si/Ge 超晶格 [5] 和 Si/Ge 核-多壳量子线 [6] 这两项工作.

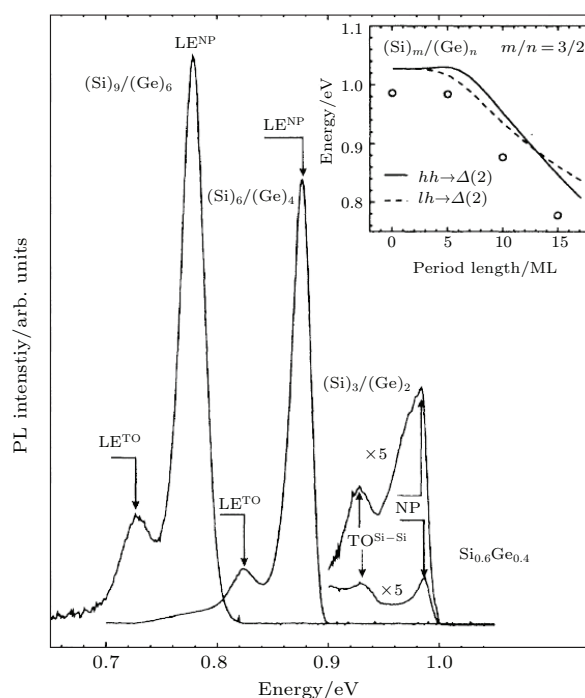


图 1 实验测得的 Si₆/Ge₄, Si₉/Ge₆, Si₃/Ge₂ 超晶格的低温 PL 发光强度以及 Si_{0.6}Ge_{0.4} 合金的 PL 发光强度对比. 上标“NP”表示没有声子辅助的直接辐射复合发光, “TO”表示光学声子辅助的复合发光. Si₃/Ge₂ 超晶格和 Si_{0.6}Ge_{0.4} 合金 PL 谱放大了 5 倍 [15]

Fig. 1. Comparison of the experimental measured PL intensity of Si₆/Ge₄, Si₉/Ge₆, Si₃/Ge₂ superlattices as well as Si_{0.6}Ge_{0.4} homogenous alloy at low temperature. The superscript “NP” indicates the non-phonon radiative recombination of exciton, and “TO” the TO-phonon assisted radiative recombination of exciton. The intensity of Si₃/Ge₂ superlattice and Si_{0.6}Ge_{0.4} alloy is zoomed in by 5 times [15].

在 20 世纪八九十年代, 人们发现二维 Si_n/Ge_m 超晶格能够发光, 虽然测得的发光效率非常低, 但是作为兼容硅 CMOS 技术的硅基发光

材料引起了极大的研究兴趣^[15-19]. 根据布里渊区能带折叠理论, 文献[20]在理论上首先提出在某些Si_n/Ge_m超晶格中Si的Δ点导带底刚好折叠到超晶格小布里渊区的Γ点, 形成直接带隙. 随着MBE外延生长技术的日益成熟, 高质量Si_n/Ge_m超晶格的制备成为可能, 作为潜在的硅基发光材料吸引了广泛的兴趣^[15-19]. 周期为10个原子层的Si_n/Ge_{10-n}超晶格在超晶格小布里渊区刚好成为直接带隙, 特别是Si₆/Ge₄超晶格一度被认为是发光效率最高的硅基材料. 但是, 如图1(a)所示, Si₆/Ge₄超晶格的直接带隙跃迁光致发光(PL)的发光强度仅仅比声子辅助(LE)的跃迁强度大了10倍左右, 这说明它的发光效率仍然非常低, 不足以用来实现室温发光器件. 经过长期的努力, Si/Ge量子阱的发光效率还是不能进一步突破, 科学家们对它的研究热情在进入21世纪后就随之消退.

为什么间接带隙半导体组成的低维量子结构即使变成直接带隙后发光效率仍然很低? 研究者对这个问题没能理解清楚, 导致文献经常错误地报道一些理论上预言的所谓发光Si纳米材料^[21,22], 这些Si纳米材料通过能带折叠在小布里渊区形成直接带隙, 但是这并没有改变它们低发光效率的本质. 在此, 我们给出具体的解释. 根据布洛赫定理, 周期晶体势场的薛定谔方程解为

$$\phi_{n\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

n 是能带指数, \mathbf{k} 是位于第一布里渊区(约化布里渊区)的波矢, $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是晶格的布洛赫周期函数. 对于晶格矢量为 $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 的原胞(primitive cell), 倒格子矢量为 $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$, 它们满足如下关系:

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3}, \quad (2)$$

在这里 i, j, k 是1, 2, 3这三个指数的循环置换. 对原胞进行周期性平移, 就可以充满整个晶格形成晶体. 如果晶体中存在缺陷、合金或低维结构等, 破坏了晶格平移对称不变性, 需要一个足够大的超元胞(supercell)来包含低维量子结构. 可以以该超元胞为最小周期单元重新形成新的周期势场, 通过解新的薛定谔方程来得到低维量子结构的能量和波函数特征值. 如果超元胞晶格矢量为 $(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3) = (m\mathbf{a}_1, n\mathbf{a}_2, l\mathbf{a}_3)$, $n, m, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $N_{\text{PC}} = |m \times n \times l|$, 那么, 低维量子结构超元胞的布洛赫函数 $\Psi_{i\mathbf{K}}$ 可以用块体材料原胞的布洛赫函数 $\phi_{n\mathbf{k}}$ 进行展开获得,

$$\Psi_{i\mathbf{K}} = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{PC}}}} \sum_n \sum_k^{N_B, N_k} C_{i\mathbf{K},n}(\mathbf{k})\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

其中 $C_{i\mathbf{K},n}(\mathbf{k})$ 为展开系数, i, \mathbf{K} 分别是超元胞的能带指数和第一布里渊区的波矢. (在此需要强调的是, 一般的平面波求解方法选择动能小于截断能的所有 \mathbf{k} 点的平面波作为完整的基函数对 $\Psi_{i\mathbf{K}}$ 进行展开.) 低维量子结构(超元胞Γ点)直接带隙光学跃迁矩阵则为

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{v\bar{\Gamma}} | \hat{\mathbf{p}} | \Psi_{c\bar{\Gamma}} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_{\text{PC}}}} \sum_n^{N_B} \sum_{n'}^{N_B} \sum_k^{N_k} \sum_{k'}^{N_k} C_{v\bar{\Gamma},n}^*(\mathbf{k}) \\ & \quad \times C_{c\bar{\Gamma},n'}(\mathbf{k}') \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \mathbf{p}_{nn'}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \mathbf{p}_{nn'} = \langle \phi_{n\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{p}} | \phi_{n'\mathbf{k}'} \rangle$. 如果超元胞周期排列组成的晶体和原胞周期排列组成的晶体是完全相同的, 也就是不存在缺陷等微扰势, 那么超元胞波函数的展开系数 $C_{i\bar{\Gamma},n}(\mathbf{k})$ 不是0就是1, 而且仅仅只有一个系数为1. 超元胞的体积是原胞的 N_{PC} 倍, 倒格子空间则为 $1/N_{\text{PC}}$, 所以原胞布里渊区中的 N_{PC} 个不同 \mathbf{k} 点会折叠到超元胞布里渊区的同一个 \mathbf{K} 点上, 对于超元胞 \mathbf{K} 点上的第 i 个能带的电子态, 如果它对应于原胞布里渊区 $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{G}$ 点的第 n 个能带, 那么它的展开系数 $C_{i\mathbf{k},n}(\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{G})$ 等于1, 其余系数则全为0. 所以, 原胞的非直接带隙能带结构通过能带折叠在超元胞中形成直接带隙的能带结构, 根据(4)式可知, 原胞的非直接带隙性质 $\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = 0$ 导致超元胞的带边光跃迁矩阵元 $\langle \Psi_{v\bar{\Gamma}} | \hat{\mathbf{p}} | \Psi_{c\bar{\Gamma}} \rangle = 0$. 通过能带折叠形成的直接带隙Si基低维量子结构的带间光学跃迁必须满足相应原胞的带间光跃迁动量守恒定律, 量子结构能带折叠并没有改变Si和Ge的间接带隙本质. Si的亚稳晶体结构或者Si的同构异形体的原胞可以看作是一个由多个扭曲的金刚石结构Si原胞组成的超元胞, Si的间接带隙能带折叠到亚稳Si晶体结构的小布里渊区, 变成直接带隙, 所以, 大部分情况下亚稳Si晶体结构的带边光跃迁是禁止的, 即 $\langle \Psi_{v\bar{\Gamma}} | \hat{\mathbf{p}} | \Psi_{c\bar{\Gamma}} \rangle = 0$, 这就解释了为什么直接带隙的Si亚稳晶体的发光效率仍旧非常低, 我们把这样的直接带隙称为准直接带隙. 同理, 对于低维Si量子结构, Si的间接带隙能带结构通过能带折叠在小布里渊区变成直接带隙, 但是Si的间接带隙发光性质并没有改变. 很多人不能理解对一点, 错误地认为只要在小布里渊区得到直接带隙的Si超结构就可以得到直接带隙发光^[21,22].

值得注意的是, 在有效质量或者 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 近似方法中, 低维量子结构波函数 Ψ_i 以块体材料原胞的Γ点布洛赫函数为基函数:

$$\begin{aligned} \Psi_i &= \frac{1}{\sqrt{N_{\text{PC}}}} \sum_n^{N_B} \sum_{\mathbf{k}}^{N_k} C_{i,n}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{n\Gamma}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_n^{N_B} f_{i,n}(\mathbf{r}) u_{n\Gamma}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $f_{i,n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}}^{N_k} C_{i,n}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) / \sqrt{N_{\text{PC}}}$, 它是在实空间缓慢变化的包络函数. 如果选择原胞 Γ 点上的所有能带的布洛赫周期函数 $\{\mu_{n\Gamma}\}$ 组成完备基函数, 那么方程 (5) 是一个严格解. 但是, 在 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 近似中为了简化计算, 往往只选择带隙附件的 3 个价带 (加上自旋) 形成 6 带理论或者 3 个价带和 1 个导带形成 8 带理论, 这些近似方法往往不能正确描述低维量子结构中的 Γ - X 和 Γ - L 等谷间和能带间的耦合等效效应 [23,24], 从而不能正确处理准直接带隙跃迁问题. 基于有效质量近似理论, 经常有人简单地误认为可以通过增加价带边和导带边包络函数在实空间的重叠程度来提高 Si 量子结构的准直接带隙发光强度.

4 逆向设计直接带隙发光的 Si/Ge 超晶格

事实上我们的确可以通过合金 [25]、界面 [5,6]、量子束缚等 [26] 微扰来降低 Si 晶体周期势场的对称性, 引起 Si 量子结构的波函数在 (块体原胞) 倒格子空间有一定幅度的展开, 也就是不止一个 \mathbf{k} 点的 $C_{i\Gamma,n}(\mathbf{k})$ 系数为非零, 使得原本分别来自 Si 的 Γ 点和 X 点的带边电子态在原胞的倒格子空间产生重叠, 从而导致准直接带隙光学跃迁成为可能, 即 $\langle \Psi_{v\Gamma} | \hat{p} | \Psi_{c\Gamma} \rangle \neq 0$, 它的光学跃迁强度取决于量子结构价带边和导带边这两个波函数在倒格子空间的重叠程度. 早在 20 世纪 80 年代就报道了 Si_6/Ge_4 应变超晶格可以实现发光, 通过能带折叠在它的超晶格小布里渊区成为直接带隙, Si/Ge 界面可以引起晶体势的变化, 使得超晶格波函数在 Si (原胞) 倒格子空间形成一定幅度的展开, 导致价带和导带边波函数在倒格子空间产生部分重叠形成发光, 但是应变 Si_6/Ge_4 超晶格的准直接带隙光学跃迁矩阵元仍然很小, 不可能通过提高外延生长的晶体质量来突破理论极限实现 Si_6/Ge_4 超晶格的高效发光. 传统试错法的实验研究方法成本非常高, 只能对少量的 Si_n/Ge_m 超晶格进行研究. 事实上, 对于给定周期为 N 个原子层的 Si/Ge 超晶格, 它大概有 2^N 种不同的 Si 和 Ge 组成方式 $[\text{Si}_{n_1}/\text{Ge}_{m_1}/\dots/\text{Si}_{n_N}/\text{Ge}_{m_N}]_{\infty}$, 其中 $n_1, m_1, \dots,$

n_N, m_N 表示 1 或者 0. 在这么多的 Si/Ge 超晶格中是否存在未被发现的超晶格, 它的导带和价带波函数在原胞倒格子空间存在非常大的重叠, 从而具备可实际应用的高效发光? 本文作者之一骆军委和他的合作者已经给出了肯定的答案 [5,6], 期待实验上能够制备出理论设计的神奇超晶格.

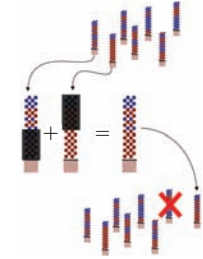


图 2 使用基因遗传算法搜索拥有强发光跃迁的 Si/Ge 超晶格示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the genetic evolution method to search strong bandgap optical transition Si/Ge superlattices.

为了从天文数字个不同的超晶格中找到发光最强的那一个, 需要一个非常有效的搜索方法结合大规模高性能的能带结构计算方法才能实现这一目标. 骆军委和他的合作者使用了基因遗传算法模拟达尔文的生物进化对所有可能的 Si/Ge 超晶格进行探索 [5], 目标是为了优化 Si/Ge 超晶格这一“物种”, 使它们偏好辐射复合发光. 设定每一代的 Si/Ge 超晶格“居民数”为 100 个, 所有的超晶格都沿 (001) 晶向生长, 周期为 20 个原子层. 使用原子尺度的赝势带结构计算方法来获得超晶格的光跃迁矩阵元. 第一代的 100 个超晶格随机生成, 下一代的新超晶格则由前一代的超晶格进行杂交和变异生成. 如图 2 所示, 在前一代的 100 个超晶格中随机选择两个, 选取其中一个超晶格的上半部分和另一个超晶格的下半部分重新组合 (杂交) 成一个新的超晶格, 或者从前一代的 100 个超晶格中选择一个, 随机选择其中的 Si 原子层翻转为 Ge 原子层或者反之, 变异成一个新的超晶格. 随后检查这些新生成的超晶格在超晶格小布里渊区是否为直接带隙, 选取其中的直接带隙超晶格, 并计算带边发光跃迁矩阵元. 从这些新生成的超晶格和前一代的超晶格中选择发光强度最大的 100 个超晶格作为新一代的超晶格“人口”, 这样一代一代的遗传下去. 大概经过 100 代的遗传后, 就找到发光最强的超晶格. 为了确保找到的超晶格的确是发光最强的一个超晶格, 即为了得到收敛的结果, 对每一组指定的参数 (衬底晶格常数和超晶格周期) 重复执行

上述遗传过程三次, 选取其中发光最强的那个超晶格作为最后的结果.

表 1 在 Ge 和 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ 衬底 (001) 面上生长的 Si_6/Ge_4 超晶格和神奇超晶格的跃迁矩阵元, 以及和块体 Ge 的 Γ 点直接带隙跃迁矩阵元进行比较. 其中跃迁矩阵元包括平行衬底平面分量 p_{\parallel} , 垂直衬底分量 p_{\perp} 以及总和 p , 跃迁矩阵元的单位是原子单位

Table 1. Dipole matrix elements between the conduction band minimum and the valence band maximum of Si_6/Ge_4 and magic sequence superlattices on (001) Ge and (001) $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ substrates, compared to the dipole matrix elements of the band gap transition at Γ -point in bulk Ge. We report the dipole matrix elements p_{\parallel} parallel to the substrate growth direction (001) and p_{\perp} perpendicular to (001) between valence and conduction band in atomic units.

| SL | Substrate | $ \langle v p_{\parallel} c\rangle ^2$ | $ \langle v p_{\perp} c\rangle ^2$ | $ \langle v p c\rangle ^2$ |
|--------------------------|----------------------------------|--|------------------------------------|----------------------------|
| Ge | Ge | 1.28×10^{-7} | 0.185 | 0.37 |
| Si_6Ge_4 | Ge | 5.05×10^{-4} | 2.72×10^{-5} | 5.59×10^{-4} |
| | $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ | 5.21×10^{-4} | 1.21×10^{-4} | 7.64×10^{-4} |
| Magic sequence | Ge | 2.46×10^{-2} | 3.42×10^{-3} | 3.15×10^{-2} |
| | $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ | 1.81×10^{-7} | 1.35×10^{-2} | 2.71×10^{-2} |

通过以上的基因遗传算法搜索, 骆军委等逆向设计出了几个硅基直接带隙发光超晶格, 这些超晶格具有一个共同的特点, 也就是存在一个神奇的 Si/Ge 排列片段: $\text{SiGe}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2\text{Si}$, 然后是 $n = 12-32$ 层的 Ge 原子作为缓冲层构成一个超晶格周期, 这些超晶格命名为 α_n 超晶格. 这个神奇的 Si/Ge 片段确保了 α_n 超晶格在二维小布里渊区形成直接带隙, 并且拥有比较大的带边光跃迁矩阵元. 为了保证 α_n 超晶格成为直接带隙, 还必须要求 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 衬底的 Ge 含量大于 60%, 如果衬底中 Ge 的含量小于 60%, 那么, 生长在它上面的 α_n 超晶格在二维布里渊区也是间接带隙的, 也就是超晶格的导带在 \bar{X} 点的能量低于 $\bar{\Gamma}$ 点. 下面我们将主要讨论 $\text{SiGe}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2\text{SiGe}_{12}$ 这个神奇的 α_{12} 超晶格的性质. 在图 3 中给出了计算得到的 α_{12} 超晶格的光学吸收谱, 并与文献 [15] 中报道的发光最强的 Si_6/Ge_4 超晶格进行比较. 表 1 中列出了 Si_6/Ge_4 超晶格和 α_{12} 超晶格的带边光跃迁矩阵元, 并和 Ge

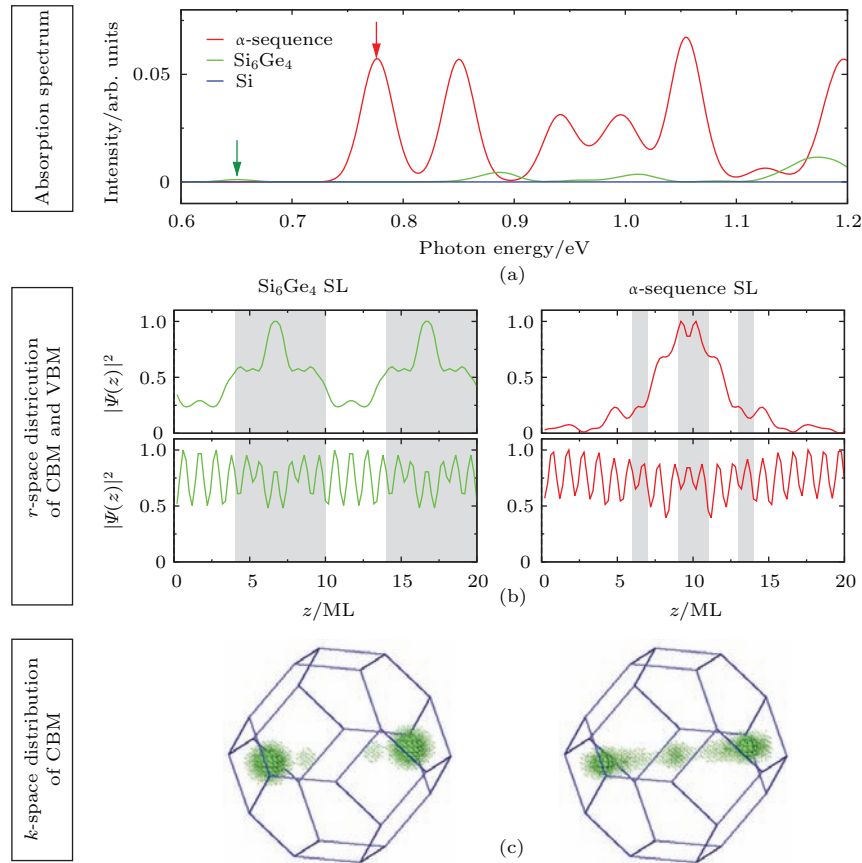


图 3 Si_6/Ge_4 超晶格和我们发现的神奇 α_{12} 超晶格比较 (a) 光学吸收谱, 图中的箭头分别指出了相应超晶格的带隙; (b) 超晶格导带边和价带边波函数在实空间 (沿超晶格生长方向) 的分布; (c) 超晶格导带边波函数在硅原胞倒格子空间的分布

Fig. 3. Comparison between Si_6Ge_4 superlattice and the discovered magic sequence: (a) The direct absorption spectra; (b) the location in real-space of the CBM and the VBM along the growth direction, with silicon layers in gray and Germanium regions in white; (c) the reciprocal space orbital character of the CBM, e.g., the components of the CBM in the zinc blende Brillouin zone.

在 Γ 点的直接带隙跃迁矩阵元进行比较(它和 GaAs 直接带隙跃迁矩阵元非常接近). 从表 1 中可以知道, 逆向设计得到的神奇超晶格的光跃迁矩阵元比 Si_6/Ge_4 超晶格大 50 倍, 甚至达到块体半导体(如 GaAs) 直接带隙跃迁矩阵元的 10%, 所以可以认为 α_{12} 超晶格是真正的直接带隙发光材料, 它的发光强度已经达到了可实际应用的水平. 如图 3 所示, α_{12} 超晶格的带隙为 0.77 eV, 对应的发光波长为 1.61 μm , 非常接近光纤通信所需的理想工作波长 1.55 μm , 这对于集成光电子技术是一个非常重要的性质.

为什么这些神奇的 α_n 超晶格能够成为直接带隙发光? 在图 3 中给出了导带边电子态在 Si 原胞布里渊区的波函数分布, 以及导带边和价带边波函数在实空间的分布. 如前所述, 很多文献把硅基量子结构发光效率的提高归功于价带和导带边波函数在实空间重叠的增大, 但是, 根据图 3 中 Si_6/Ge_4 超晶格和 α_{12} 超晶格波函数在实空间分布的比较, 我们可以发现这两者的差别并不是很明显, 不足以解释为什么 α_{12} 超晶格的跃迁矩阵元要比 Si_6/Ge_4 超晶格的大 50 倍. 在图 3 中给出的 Si_6/Ge_4 超晶格和 α_{12} 超晶格的导带边波函数在 Si 原胞布里渊区的分布, 我们可以发现它们的差别非常显著, Si_6/Ge_4 超晶格的导带边波函数主要分布在 Δ 点附近, 离开 Δ 点波函数的幅度迅速降低, 特别是在 Γ 点附近波函数几乎衰减到看不见. 把 Γ 点附近的导带边波函数进行求和可以得到大概有 1.6% 的分量来自 Γ 点附近, 导带边的这部分波函数和价带边的波函数在布里渊区的重叠导致光学跃迁矩阵元成为非零值, 也就是具有一定的发光强度. 但是对于 α_{12} 超晶格, 我们发现导带边波函数除了主要分布在 Δ 点附近外, 在 Γ 点也有一个极大值, 大概有 11.5% 的波函数分布在 Γ 点附近, 这解释了为什么 α_{12} 超晶格的跃迁矩阵元相对于 Si_6/Ge_4 超晶格能够提高 50 倍, 成为直接带隙发光.

在以上讨论中, α_n 超晶格中 Si 原子层和 Ge 原子层都是纯的 Si 或者 Ge 原子, 形成非常理想的 Si/Ge 界面. 事实上, 目前的外延生长技术还不能达到这样高的水平, 制备出来的超晶格往往存在原子层间的互扩散从而产生 SiGe 无序合金, 也就是说以目前的技术还不能完全精确地制备出理论设计的 α_n 超晶格. 主要有两种因素可以导致制备出来的超晶格偏离理想的 α_n 超晶格, 即原子层的变异和原子在界面的互扩散. 这两种因素使得到的超晶格偏离了理想的 α_n 超晶格, 这势必会影响

超晶格的发光效率, 但是影响达到多大程度以致超晶格变成不发光? 这个问题必须在投入昂贵的实验制备和研究前得到明确的答案. 为了检查原子层变异对 α_n 超晶格发光效率的影响, 把 $\alpha_{12} = \text{SiGe}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2\text{SiGe}_{12}$ 超晶格中缓冲层的某层 Ge 原

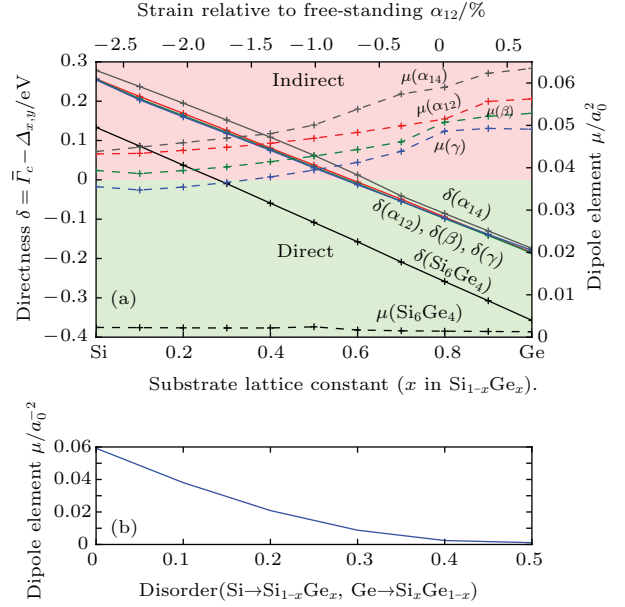


图 4 (a) 对于直接带隙发光材料必须满足两个条件: (i) CBM 和 VBM 位于布里渊区的同一个 k 点, (ii) CBM 和 VBM 间的光学跃迁是允许的, 也就是它们间的动量矩阵元很大; 在此给出了几个 Si/Ge 超晶格的这两个性质, 以及它们随 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 衬底中 Ge 组分改变的变化, 其中实线代表导带态 $\bar{\Gamma}_c$ 和 $\bar{\Delta}_c$ 间的能级差, 如果条件 (i) 满足, 那么这个能级差应该是正的; 虚线表示在 $\bar{\Gamma}$ 点 CBM 和 VBM 间的光学跃迁矩阵元; (b) 合金效应或原子互扩散引起的无序对超晶格带隙光学跃迁矩阵元的影响. 在此, 合金无序定义为纯的 Si(Ge) 原子层被 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$) 合金替换, x 则为无序参数, 对于 $x = 0$ 没有无序, 对于 $x = 0.5$ 变成完全无序

Fig. 4. (a) A dipole-allowed direct-gap material must present two distinct and necessary properties: (i) CBM and VBM are at the same location in crystal momentum space, and (ii) the transition between CBM and VBM is optically allowed. These two conditions are illustrated here for several optical friendly superlattices, with respect to the substrate $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. The solid lines measure the energy difference between the conduction band $\bar{\Gamma}_c$ and $\bar{\Delta}_c$. It is positive only when (i) is satisfied. The dashed line represents the dipole elements between the VBM and conduction band at $\bar{\Gamma}$ -point. (b) Effect of interface mixing on dipole transitions: interface mixing is modeled by replacing pure Si with $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ and Ge with $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ within the magic pattern and its edge (defined as two monolayers). For $x = 0$, there is no mixing, and at $x = 0.5$, the pattern has disappeared completely, since there is no contrast between Si rich and Ge rich layers.

子变异为Si原子,变异后的超晶格成为 $\text{SiGe}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2\text{SiGe}_2\text{SiGe}_0$,命名为 β 超晶格.继续变异可以得到 $\text{SiGe}_2\text{SiGe}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2\text{SiGe}_2\text{SiGe}_6$ 这样一个 γ 超晶格.在图4(a)中给出了计算得到的 β 超晶格和 γ 超晶格的带边光跃迁矩阵元,我们可以发现它们的值要比 α_{12} 超晶格小,但是相差不是很大.所以得到的结论是原子层变异虽然对 α_{12} 超晶格的发光效率有一定影响,但是仍然保持了很高的发光效率.为了检查界面处的原子互扩散引起的无序合金对超晶格发光效率的影响,把 α_{12} 超晶格中的Si原子层用 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金代替,而Ge层则用 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 合金代替.在图4(b)给出了计算得到的合金无序对 α_{12} 超晶格带边光跃迁矩阵元的影响.从图中我们可以清楚地看到,无序合金会减小 α_{12} 超晶格的光跃迁矩阵元,随着合金无序度的增加跃迁矩阵元缓慢减小,在引入10%的合金后 α_{12} 超晶格的发光矩阵元减小到理想超晶格的60%.所以得到的结论是 α_{12} 超晶格的发光效率并不会因为少量无序合金的存在而显著降低,导致超晶格不发光.因此,通过逆向设计得到的神奇 α_{12} 超晶格是实际可制备的发光Si/Ge超晶格.

5 逆向设计直接带隙发光的Si/Ge纳米线

在过去40多年,半导体技术一直在摩尔定律的驱动下不断发展,晶体管技术发生了革命性的变化.晶体管从最初的火柴棒大小,发展到如今10亿个晶体管可以整合在一个一平方厘米的芯片上.随着晶体管的尺寸越来越小,门电压对沟道的控制能力随晶体管的减小在不断下降.根据半导体国际技术路线图(ITRS)^[27],到2023年达到4—6 nm的工艺制程后半导体晶体管将过度到纳米线晶体管技术,实现门电压栅极全方位包裹沟道,使得集成电路继续按照摩尔定律发展下去.为此,我们需要设计和开发硅纳米线发光器件,实现兼容未来纳米线晶体管技术的光电集成芯片.

二维超晶格的制备需要用到条件苛刻的超高真空MBE外延生长技术,而硅纳米线一般可以使用更加简单和低成本的气液固法来制备.基于气液固法生长的Si/Ge核-壳结构纳米线已经达到了很高的控制水平,并由于在纳米晶体管方面的潜在应用价值而吸引了广泛的研究兴趣.最近已经实现了一层一层的生长模式来制备高质量的核-多壳Si/Ge纳米线.这充分说明很快就可以实现在原子

尺度控制纳米结构的生长,从而迈向Si/Ge基纳米线光电集成技术.另外,硅纳米线显示出了在发光器件应用方面的其他潜在优越性质,如可以显著遏制激子的非辐射俄歇复合,硅纳米线和它所处环境的介电差异导致了很强的线性极化各向异性,从而使它成为理想的纳米线光子学平台.

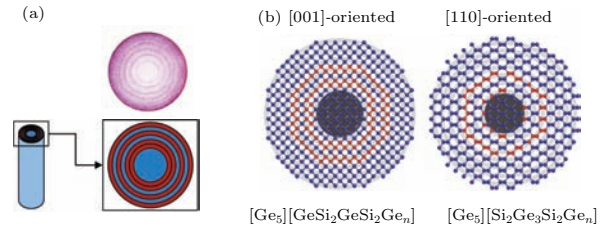


图5 Si/Ge核-多壳纳米线结构示意图 (a) Si/Ge核-多壳纳米线的横截面像洋葱的切面, Si或Ge核外面是Si/Ge交替的多个壳层; (b) 逆向设计的发光Si/Ge核-多壳纳米线, 对于[001]方向纳米线从中心往外分别是5层Ge原子作为核, 随后是 $\text{GeSi}_2\text{GeSi}_2\text{Ge}_n$ 作为壳, 对于[110]方向纳米线从中心往外分别是5层Ge原子作为核, 随后是 $\text{Si}_2\text{Ge}_3\text{Si}_2\text{Ge}_n$ 作为壳

Fig. 5. Schematic configuration of Si/Ge core-shell NWs: (a) The cross-section of Si/Ge core-shell NW is like an onion cross-section, Outside the Si or Ge core is a Si/Ge multishell; (b) inverse designed Si/Ge core-multishell NWs with highest oscillator strength. For [001]-oriented best NW, the NW core is 5 ML Ge and is then a $\text{GeSi}_2\text{GeSi}_2\text{Ge}_n$ multishell, whereas, for [110]-oriented best NW, the NW core is 5 ML Ge and is then a $\text{Si}_2\text{Ge}_3\text{Si}_2\text{Ge}_n$ multishell.

类似逆向设计发光二维Si/Ge超晶格,结合基因遗传搜索算法和原子尺度的验贖势能带结构计算的方法,骆军委和他的合作者还逆向设计了发光Si/Ge核-多壳纳米线^[6],得到的纳米线核-壳结构的横截面如图5所示.对于普通的Si核Ge壳或者Ge核Si壳纳米线,价带边波函数主要分布在Ge原子上而导带边的波函数主要分布在Si原子上,这种电子和空穴分离的第二型能带排列有利于增加激子的寿命,但不利于激子的辐射复合发光.量子线只有沿量子线方向存在能带色散关系,来自Ge原胞的 Γ_{8v} 电子态形成了量子线价带边,位于一维布里渊区的 $\bar{\Gamma}$ 点,来自Si原胞的6个 Δ_{6c} 谷中的2个位于[001]晶向量子线的截面,另外4个在[110]晶向量子线中位于它的截面,所以通过能带折叠位于截面上的 Δ_{6c} 谷折叠到一维布里渊区的 $\bar{\Gamma}$ 点. Δ_{6c} 有效质量各向异性又导致位于 $\bar{\Gamma}$ 点的 Δ_{6c} 电子态受到的量子束缚能要小于非 $\bar{\Gamma}$ 点 Δ_{6c} 电子态的值,因此[001]晶向量子线和[110]晶向量子线在一维布里渊区成为直接带隙.对于[111]量子线,没有任何

Δ_{6c} 谷位于量子线的截面上, 所以即使在一维布里渊区它也是间接带隙. 如果要设计发光 Si/Ge 量子线, 就必须排除 [111] 量子线.

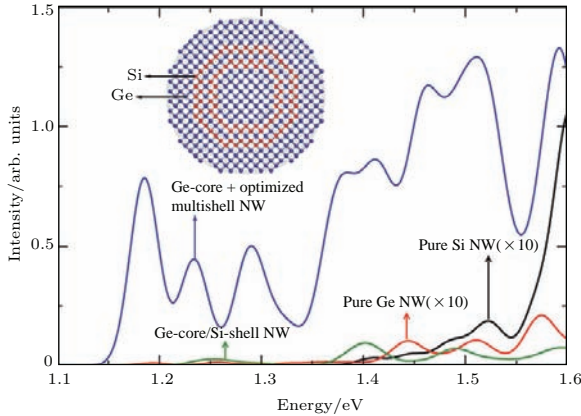


图6 [001] 晶向的纯 Si 纳米线、Ge 核/Si 壳纳米线, 和逆向设计的 $[\text{Ge}_5]\text{GeSi}_2\text{GeSi}_2\text{Ge}_9$ 核/多壳纳米线的光学吸收谱. 纳米线各自的带隙用垂直的箭头标识. 对发光强度很弱的纳米线光谱进行了相应的放大

Fig. 6. Absorption spectrum of [001]-oriented pure Si NW, pure Ge NW, (Ge-core)(Si-shell) NW, random alloy NW, and inverse designed $[\text{Ge}_5]\text{GeSi}_2\text{GeSi}_2\text{Ge}_{10}$ core-multishell NW. All these NWs have the same size. The bandgap values are marked with the vertical arrows having consistent color with those of absorption spectra. Some spectra with low intensity (not clearly seen) are amplified.

就像二维超晶格那样, 可以通过搜索 Si/Ge 原子层的神奇组合来得到高效发光的超晶格, 在一维 Si/Ge 纳米线中也可以通过 Si/Ge 界面势来调控晶体势场从而提高它的发光效率. 在纳米线中可以有两种不同方式来进行 Si/Ge 原子层的交替排列, 第一种就是沿纳米线轴方向交替改变 Si 和 Ge 原子层, 另外一种就是沿纳米线的径向方向交替改变 Si 和 Ge 原子层^[6], 形成类似洋葱的切面那样一圈一圈的图案, 每一圈代表一个 Si 层或者 Ge 层. 前一种方式可以理解为在二维超晶格的平面内加一个圆形限制, 也就是纳米线超晶格^[28]. 我们可以预期沿纳米线方向的 Si/Ge 原子层按照二维 α_n 超晶格那样进行排列应该可以得到同样高的发光效率, 具体的相关研究工作正在进行中. 后一种方式就是核-多壳结构, 假定纳米线的核固定为 5 个 Ge 原子层或 Si 原子层, 接下来是 15 个原子层作为纳米线的壳, 它的每层原子不是 Si 就是 Ge, 这样就有 16 个位置可以由 Si 或者 Ge 来进行填充, 所以总共有 2^{16} 种可能的组合方式. 类似二维超晶格中基因遗传算法搜索那样, 在纳米线基因遗传算

法搜索过程中, 100 个随机选择的纳米线作为第一代“居民”, 随后根据基因遗传算法一代一代地繁殖下去, 从而优化纳米线“居民”的发光效率. 发光最强的那个 Si/Ge 核-多壳纳米线在繁殖到 50 代后就出现了, 在随后的 200 代繁殖过程中虽然发光性能好的纳米线占总“人口”的比例越来越高, 但是没有其他纳米线的发光效率强于在 50 代就出现的发光最强纳米线, 这说明了搜索已经是达到收敛, 也就是在所有可能的纳米线中找到了发光最强的纳米线. 从搜索过程中可以知道, Ge 核纳米线的光跃迁矩阵元通常要比 Si 核纳米线大 3—4 倍. 通过基因遗传算法找到的发光最强 [001] 晶向纳米线为 5 层 Ge 原子的核加上 $\text{GeSi}_2\text{GeSi}_2\text{Ge}_9$ 作为纳米线的壳, 也就是 $[\text{Ge}_5]\text{GeSi}_2\text{GeSi}_2\text{Ge}_9$ 纳米线, 它的带边光跃迁矩阵元要比相同大小的纯 Si 纳米线大 3 个数量级, 比相同大小的普通 Ge/Si 核-壳纳米线大 2 个数量级. 在图 6 中比较了它们的光学吸收谱, $[\text{Ge}_5]\text{GeSi}_2\text{GeSi}_2\text{Ge}_9$ 纳米线的光吸收强度要显著大于相同大小的其他普通量子线. 发光最强的 [110] 晶向纳米线为 5 层 Ge 原子的核加上 $\text{SiGe}_3\text{Si}_2\text{Ge}_9$ 作为纳米线的壳, 也就是 $[\text{Ge}_5]\text{SiGe}_3\text{Si}_2\text{Ge}_9$ 纳米线, 它的带边光跃迁矩阵元同样要比相同大小的普通纳米线大 2—3 个数量级. 在图 7 中还比较了几个相同大小的 [001] 晶向纳米线的导带边波函数在倒格子空间的分布. 我们可以发现, 逆向设计的发光核-多壳 $[\text{Ge}_5]\text{GeSi}_2\text{GeSi}_2\text{Ge}_9$ 纳米线的波函数最大值位于 X 点外, 在 Γ 点有一个极大值, 而纯 Si 量子线和普通 Ge/Si 核-壳纳米线在 Γ 点的分布不可见, 这解释了为什么逆向设计的核-多壳纳米线的带边光跃迁矩阵元要比较其他普通纳米线大 2—3 个数量级.

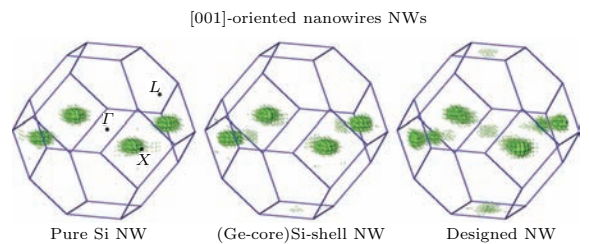


图7 [001] 晶向的纯 Si 纳米线、Ge 核/Si 壳纳米线, 和逆向设计的 $[\text{Ge}_5]\text{GeSi}_2\text{GeSi}_2\text{Ge}_9$ 核/多壳纳米线的导带边波函数在倒格子空间的分布

Fig. 7. The distribution of CBM wave function of the Si FCC Brillouin zone of a pure Si NW, Ge-core/Si-shell NW, and inverse designed optical friendly $[\text{Ge}_5]\text{GeSi}_2\text{GeSi}_2\text{Ge}_9$ core/multi-shell nanowires with the same size.

6 硅基发光材料基因组工作总结

大规模高性能的原子尺度经验势带结构计算方法安装上模拟达尔文物化进化的基因遗传算法引擎,以优化发光效率为目标,逆向设计出Si/Ge直接带隙超晶格,使它们的发光效率达到可实际应用的水平.这些直接带隙超晶格的单个周期Si和Ge的排列顺序为 $\text{SiGe}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2\text{SiGe}_n$,其中 $n = 12-32$,因此这些神奇的超晶格被命名为 α_n ,它应该外延生长在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x > 0.6$)合金或者纯Ge衬底的(001)面上以确保在超晶格布里渊区形成直接带隙. α_n 超晶格的带边发光很强,它的带边发光跃迁矩阵元是以前文献中报道的发光最强的 Si_6/Ge_4 超晶格的50倍,达到GaAs等直接带隙半导体发光的10%.可以认为 α_n 超晶格是真正的直接带隙.通过检查超晶格中原子层变异和界面处原子互扩散等无序因素对 α_n 超晶格发光效率的影响,发现 α_n 超晶格在一定范围的无序扰动下仍旧可以保持比较高的发光效率,这说明在实际超晶格制备过程中允许一定程度的误差,确保了使用当前外延生长技术来制备逆向设计的 α_n 超晶格可以获得高发光效率.从光纤的损耗特性来看,光纤通信的理想工作波长是1.55 μm ,而逆向设计的 α_n 超晶格的带隙是0.77 eV,对应的发光波长为1.6 μm ,非常适合用于光纤通信. α_n 超晶格拥有Si/Ge超晶格兼容当前成熟的硅半导体CMOS技术的优势,确保了可以基于当前的半导体技术基础设施来大规模制造未来的光电集成芯片,这将大大降低它的投资和生产成本. α_n 超晶格的这些优越性质为实现光电集成器件提供了必要保障.相应的实验研究正在进行中.

使用相同的基因遗传搜索方法逆向设计了发光效率较高的Si/Ge核-多壳纳米线.逆向设计的发光最强[001]晶向纳米线为5层Ge原子作为纳米线的核加上 $\text{GeSi}_2\text{GeSi}_2\text{Ge}_9$ 作为纳米线的壳,它的带边跃迁矩阵元要比相同大小的纯Si量子线大3个数量级,比相同大小的普通Ge/Si核-壳纳米线大2个数量级.发光最强的[110]晶向纳米线为5层Ge原子作为纳米线的核加上 $\text{SiGe}_3\text{Si}_2\text{Ge}_9$ 作为纳米线的壳,它的带边跃迁矩阵元同样要比相同大小的普通纳米线大2—3个量级.根据国际半导体技术路线图ITRS,在2023年左右半导体晶体管将过渡到纳米线晶体管技术,逆向设计得到的高效发光Si/Ge纳米线提供了兼容的发光器件,为纳米线晶

体管为基础的光电集成技术奠定了基础.纳米线作为光子学平台已经显现出了独特的优异性能^[29],高效发光Si/Ge纳米线的出现提供了更加广阔的应用空间.值得注意的是,当前逆向设计的Si/Ge一维核-多壳纳米线的发光效率要比二维 α_n 超晶格低一个量级,对于实际应用它的发光效率还有待进一步提高,可选的方案包括上文中提到的纳米线方向生长Si/Ge超晶格.具体的研究还有待进一步展开.

开发出兼容硅电子工艺的硅基发光材料是一个长期的梦想,它是决定未来半导体信息产业发展方向的一个关键技术.科学家使用传统的材料开发模式,投入了大量的人力物力从多个方向进行了广泛研究,经过几十年的努力后仍旧没有开发出可实际应用的硅基发光器件.理论工作者发展了固体能带理论和能带间光跃迁矩阵元的理论模型,计算工作者借助现有的可精确计算低维硅量子结构的能带结构的计算工具,把带边光跃迁矩阵元作为衡量半导体发光效率的品质因子,结合模拟达尔文物种遗传的基因遗传算法对天文数字个潜在组态进行高效搜索,在非常短的时间内就找到了可实际应用的硅基发光材料.目前期待实验工作者能够顺利制备出理论设计的新(材料)结构,尽快完成硅基发光材料的验证工作,促进硅基发光相关器件的研制以及推动硅基光电集成技术的发展.这种有机整合了实验、理论、计算的新材料开发模式在此充分显示了它的力量和价值,这正是材料基因组计划追求的新材料开发的全新模式.

7 材料基因组计划的展望

材料基因组计划的核心被定义为实验、计算和理论的有机整合协同创新.从上面的硅基发光材料基因组的研究工作以及其他材料的基因组工作^[30],如硅基自旋量子比特^[4],催化材料^[31]、透明导电氧化物^[32]、太阳能电池材料^[33]、光催化分解水材料^[34]等,我们可以充分领会材料基因组计划的这个核心.材料基因组计划的工作流程大致为,理论工作者提出新的应用并发展计算材料各种性质的物理模型,实验工作者提出新材料的挑战,计算工作者发展精确的高性能计算工具,在深入理解应用对新材料提出的挑战后,从应用对新材料的各种要求中提炼出衡量材料性能的品质因子^[30].这个品质因子对于硅基发光材料是带边跃迁矩阵元,对于硅基自旋量子比特是谷间能级劈裂,对于其他几个列举

的应用可参见文献[30]。然后,使用高性能和高精度计算工具对大批量的材料或者给定组分进行结构搜索,从而根据品质因子筛选出理想材料。把计算数据反馈给实验,实验数据再次反馈给理论和计算进行理论模型和计算工具的再优化,这有助于进一步提高计算工具的精确性,做到计算数据和实验数据的自洽相融。依赖相对廉价的计算模拟来进行大规模搜索,把候选的材料范围缩小到一个非常小的范围后交给实验工作者进行有目的的实验制备,实验成功制备出高质量的新材料后进入下一步的器件开发阶段。这样一个全链条的材料基因组新材料开发模式可以显著缩短新材料的开发周期并降低开发成本。

对比传统的试错法材料开发模式和全链条的材料基因组新模式后,我们可以发现找到一个可高精度和快速计算的材料品质因子是各种材料基因组计划的关键。面对不同的应用,品质因子是决然不同的。这需要计算工作者深入了解实验面临的新材料挑战,与实验工作者一起完善品质因子的理论模型和计算方法,这就要求材料基因组项目应该在一个大的实验平台或研究机构中进行实施。

一个共享的数字化数据的基础设施是紧密联系不同学科、领域、方法、层次的研究人员的一个纽带[35]。这个数据库必须是高度标准化的,它不仅可以存储包罗万象的各种数据,而且让研究人员和开发人员便于访问和乐意访问,让使用者意识到工具和数据的存在,同时可以快速准确地检索,提供各种程序语言的统一访问接口。但是创建这个数据库的工作对于包括材料科学与工程等很多学科都是一个巨大的挑战。不同应用的材料具有不同的物理和化学性质,这对于建立一个统一的数据库是一个挑战;还必须平衡安全要求与数据可用性及其可发现性;制定描述数据和评估数据质量标准;实现重用单个数据集和数据分析技术的应用;检查大量不同来源的数据聚合;确保数据的正确性和错误数据的可探测性。

固态晶体按照常温下导电性能区分为(金属)导体、半导体和绝缘体。半导体材料按照带隙又可以分为窄带隙半导体(带隙小于1 eV)、一般半导体(带隙宽度为1—3 eV)和宽带隙半导体(带隙大于3 eV)。半导体材料包括普通的IV族元素半导体,III-V族、II-VI族等二元化合物半导体,钙钛矿等三元化合物、CIGS和CZTS等四元化合物和甚至更多元的化合物半导体。半导体材料广泛应用于微电子产业、光电子产业、固体照明产业、半导体显示技

术、各种探测器和夜视仪、太阳能电池光伏产业、潜在的光催化分解水制氢、热电和固体制冷等清洁能源等领域。影响半导体应用的材料物性丰富,物理过程也非常复杂,主要包括半导体掺杂,缺陷、有效质量、带隙、声子、激子、极子、辐射复合发光、非辐射复合发光、自旋-轨道耦合效应、俄歇过程等。这些因素决定了半导体材料基因组计划是一项非常具有挑战的工程。

参考文献

- [1] USA National Science and Technology Council 2011 *Materials Genome Initiative for Global Competitiveness* <https://www.whitehouse.gov/mgi> [2011-6]
- [2] USA National Science and Technology Council 2014 *Materials Genome Initiative Strategic Plan* <https://www.whitehouse.gov/mgi> [2014-1-1]
- [3] Wang S Q, Ye H Q 2013 *Chin. Sci. Bull.* **58** 3623 (in Chinese) [王绍青, 叶恒强 2013 科学通报 **58** 3623]
- [4] Zhang L, Luo J, Andre S 2013 *Nat. Commun.* **4** 2396
- [5] d'Avezac M, Luo J W, Thomas C, et al. 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 027401
- [6] Zhang L, d'Avezac M, Luo J W, et al. 2012 *Nano Lett.* **12** 984
- [7] Tsybeskov B L, Lockwood D J 2009 *Proc. IEEE* **97** 1161
- [8] Reed G T, Mashanovich G, Gardes F Y, et al. 2010 *Nat. Photon.* **4** 518
- [9] Tsybeskov L, Lockwood D J 2009 *Proc. IEEE* **97** 1284
- [10] Liang D, Bowers J E 2010 *Nat. Photon.* **4** 511
- [11] Tanabe K, Watanabe K, Arakawa Y 2012 *Sci. Rep.* **2** 349
- [12] Mi Z, Yang J, Bhattacharya P, et al. 2009 *Proc. IEEE* **97** 1239
- [13] Vinh N Q, Ha N N, Gregorkiewicz T 2009 *Proc. IEEE* **97** 1269
- [14] Priolo F, Gregorkiewicz T, Galli M, et al. 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 19
- [15] Menczigar U, Abstreiter G, Olajos J, et al. 1993 *Phys. Rev. B* **47** 4099
- [16] Schmid U, Lukes F, Hristensen N, et al. 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1933
- [17] Zachai R, Eberl K, Abstreiter G, et al. 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1055
- [18] Weber J, Alonso M I 1989 *Phys. Rev. B* **40** 5683
- [19] Froyen S, Wood D M, Zunger A 1987 *Phys. Rev. B* **36** 4547
- [20] Gnutzmann U, Clausecker K 1974 *Appl. Phys.* **3** 9
- [21] Zhao X, Wei C M, Yang L, et al. 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 236805
- [22] Li D X, Feng J Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 243117
- [23] Wang L W, Zunger A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15806
- [24] Luo J W, Chanti A N, van Schilfhaarde M, et al. 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 066405
- [25] Wang L W, Bellaiche L, Wei S H, et al. 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4725
- [26] Hybertsen M S 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 1514

- [27] International Technology Roadmap for Semiconductors 2013 [http:// public.itrs.net](http://public.itrs.net) [2015-04-01]
- [28] Gudixsen M S, Lauhon L J, Wang J, *et al.* 2002 *Nature* **415** 617
- [29] Yan R, Gargas D, Yang P 2009 *Nat. Photonics* **3** 569
- [30] Curtarolo S, Hart Gus L W, Nardelli M B, *et al.* 2013 *Nat. Mater.* **12** 191
- [31] Greeley J, Jaramillo T F, Bonde J, *et al.* 2006 *Nat. Mater.* **5** 909
- [32] Hautier G, Miglio A, Ceder G, *et al.* 2013 *Nat. Commun.* **4** 2292
- [33] Yu L, Zunger A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 068701
- [34] Castelli I E, Olsen T, Datta S, *et al.* 2012 *Energy Environmental Sci.* **5** 5814
- [35] McDowell D L, Tinkle S 2013 *Nature* **53** 463

SPECIAL ISSUE—Physics and devices of silicon photonics

Semiconductor Materials Genome Initiative: silicon-based light emission material*

Luo Jun-Wei[†] Li Shu-Shen

(State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 7 April 2015; revised manuscript received 12 May 2015)

Abstract

The purpose of the semiconductor Materials Genome Initiative is to discover, develop, and deploy new materials in such a way that the research and development period is reduced to a half of original period, and the cost to a fraction of the present cost, thereby speeding up the advance of clean energy source, state security, and human welfare, through the organic integration of experiment, computation and theory. Semiconductors play a key role in developing technologies and industries relating to economy, state security, and human welfare. The implement of the semiconductor materials genome initiative will promote the development of semiconductor science and technology into a new era. In this paper, we present a demo of the semiconductor material genome project through introducing our early work on designing silicon-based light emission materials. We first briefly review the status of development of silicon-compatible light emission and challenges facing it. We then demonstrate the power and value of semiconductor materials genome initiative by presenting our recent work on the inverse design of strongly dipole-allowed direct bandgap two-dimensional Si/Ge superlattices and one-dimensional Si/Ge core/multi-shell nanowires, respectively, from two indirect-gap materials (Si and Ge). We use a combination of genetic algorithms with an atomistic pseudopotential Hamiltonian to search through the astronomic number of variants of $\text{Si}_n/\text{Ge}_m/\cdots/\text{Si}_p/\text{Ge}_q$ stacking sequences. We finally give a short perspective of semiconductor materials genome initiative.

Keywords: Materials Genome Initiative, silicon-based light emission, superlattice, nanowire

PACS: 78.67.-n, 73.22.-f, 71.15.-m

DOI: 10.7498/aps.64.207803

* Project supported by the Collaborative Innovation Center of the Quantum Information and Quantum Technology Frontier (2011 Project), the National Young 1000 Talents Plan, and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61474116).

[†] Corresponding author. E-mail: jwluo@semi.ac.cn