

氧化物基忆阻型神经突触器件

刘益春 林亚 王中强 徐海阳

Oxide-based memristive neuromorphic synaptic devices

Liu Yi-Chun Lin Ya Wang Zhong-Qiang Xu Hai-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 168504 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191262

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191262>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米级尺寸参数对钛氧化物忆阻器的特性影响

Influence of length parameter on the characteristics of nanoscale titanium oxide memristor

物理学报. 2015, 72(10): 108502 <https://doi.org/10.7498/aps.64.108502>

基于蒙特卡洛方法的钛氧化物忆阻器辐射损伤研究

Research on radiation damage in titanium oxide memristors by Monte Carlo method

物理学报. 2015, 72(7): 078401 <https://doi.org/10.7498/aps.64.078401>

基于二维材料MXene的仿神经突触忆阻器的制备和长/短时程突触可塑性的实现

Fabrication of synaptic memristor based on two-dimensional material MXene and realization of both long-term and short-term plasticity

物理学报. 2019, 68(9): 098501-1 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182306>

具有突触特性忆阻模型的改进与模型经验学习特性机理

Modification of memristor model with synaptic characteristics and mechanism analysis of the model's learning-experience behavior

物理学报. 2016, 73(12): 128503 <https://doi.org/10.7498/aps.65.128503>

一种改进的WO_x忆阻器模型及其突触特性分析

An improved WO_x memristor model with synapse characteristic analysis

物理学报. 2015, 72(14): 148501 <https://doi.org/10.7498/aps.64.148501>

嵌入Ag纳米颗粒层的DNA忆阻器

Organic memristive devices based on DNA embedded in silver nanoparticles layer

物理学报. 2015, 72(4): 048402 <https://doi.org/10.7498/aps.64.048402>

专题: 纪念黄昆先生诞辰百年

氧化物基忆阻型神经突触器件

刘益春[†] 林亚 王中强 徐海阳

(东北师范大学, 紫外光发射材料与技术教育部重点实验室, 长春 130024)

(2019 年 8 月 15 日收到; 2019 年 8 月 19 日收到修改稿)

忆阻器具有高密度、低功耗和阻值能够连续可调的特性, 被认为是模拟神经突触最具潜力的候选者. 而金属氧化物, 因其氧离子可迁移, 组分易于调控, 与传统 CMOS 兼容等优点, 是发展高性能忆阻器件的理想材料. 本文首先介绍了氧化物基忆阻器件阻变行为及其运行机制, 包括数字型和模拟型忆阻器. 主要综述了基于模拟型忆阻器实现的突触器件认知功能模拟, 包括非线性传输特性、时域突触可塑性、经验式学习和联合式学习等. 然后进一步介绍了忆阻型突触器件在模式识别、声音定位、柔性可穿戴和光电神经突触方面的潜在应用. 最后总结展望氧化物基忆阻神经突触在相关领域的可能发展方向.

关键词: 氧化物, 忆阻器, 忆阻机理, 突触仿生**PACS:** 85.35.-p, 73.40.Rw, 85.25.Hv, 84.32.-y**DOI:** 10.7498/aps.68.20191262

1 引言

随着大数据时代的来临, 传统的“冯·诺依曼”计算机架构中处理器与存储器之间数据传输面临着高能耗和低效率问题. 人脑能够将信息存储与处理合二为一, 在进行大规模并行运算和深度学习时, 极大程度降低功耗. 因而发展类脑智能器件, 构建类脑型计算系统, 是人工智能领域的重要突破方向. 新兴的非线性电子元件——忆阻器, 其阻值可随流经电荷而发生动态变化, 同时具备整合存储和处理的特性, 被认为是发展人工神经突触的理想选择. 忆阻器是继电阻、电容、电感之后的第四种无源电子元件^[1]. 1971 年, 美国加州大学伯克利分校的蔡少棠教授首次提出了忆阻器的概念, 直至 2008 年, 惠普实验室在《Nature》杂志上报道了首个可行的忆阻器原型器件^[2]. 忆阻器的阻态变化源于电介质内部离子迁移所诱导的导电细丝通断或界面移动, 按电阻演变行为, 可划分为阻值突变的“数字型”忆阻器和阻值渐变的“模拟型”忆阻器,

前者以其非易失的特性被广泛应用于信息存储, 而后者离子迁移/扩散过程和与生物突触中 Ca^{2+} 离子动力学过程高度匹配, 被广泛应用于人工突触模拟.

目前, 忆阻器因其新颖特性成为材料、信息、电子等领域的研究前沿, 并在非线性电路、新型非易失存储、逻辑运算、存算一体化技术和人工神经突触方向展现出巨大的应用潜力. 研究人员已开发出具有速度快(读写时间 $< 100 \text{ ps}$)^[3,4]、循环耐受好($> 10^{12}$ 次)^[5]、读写功耗低($< 60 \text{ fJ}$)^[6,7]的忆阻器件, 能够实现数据存储和逻辑运算的整合, 为开发体积更小、更节能的计算系统提供了新设计思路^[8]. 另一方面, 忆阻器的电学特性和神经突触的传输特性高度相似, 使其具备自主学习能力, 利用单个忆阻器能够模拟一个神经突触的基本功能. 与传统的集合多个晶体管及电容来模拟一个突触相比, 减少了能耗, 降低了电路设计的复杂性; 而纳米尺度的忆阻器件具有高集成度, 使得在单一芯片中实现与人脑容量想比拟的神经网络成为了可能. 同时, 忆阻器与神经突触电学特性的相似性源自于

[†] 通信作者. E-mail: ycliu@nenu.edu.cn

忆阻器本身的电学行为, 这样弱化了传统突触仿生过程中引入外部信号设计的主观因素, 有利于更准确地模拟神经突触. 因此, 利用忆阻器模拟神经突触的学习功能更是成为研究热点, 备受国内外研究者的广泛关注. 多种神经突触功能已被忆阻器模拟, 如放电时间依赖可塑性 (STDP)^[9]、长/短时突触可塑性^[10]、大脑经典条件反射功能^[11]等, 并能够利用忆阻器创建神经网络芯片实现模式分类功能^[12].

忆阻器可以看作为一种离子-电子耦合型器件, 其电阻转变行为伴随着电子输运、离子迁移及其氧化还原反应. 无论两端型还是三端型忆阻器件, 其内部离子迁移/扩散的二阶动力学过程能够与生物突触中 Ca^{2+} 离子迁移高度匹配, 有助于精确模拟神经突触功能^[13]. 为了满足忆阻器的性能和功能需求, 研发高性能忆阻材料体系, 一直以来是关键的科学问题. 目前, 有多种材料相继被提出构筑忆阻神经突触, 包括无机金属氧化物、硫族化合物、碳材料、有机材料等. 近几年来, 二维材料也因其新奇的物理特性被证实功能材料器件领域具有重要的应用潜力, 一些研究团队将二维材料引入到忆阻器成功实现逻辑运算和突触仿生功能^[14–16]. 相比其他忆阻材料, 金属氧化物具有优异的光、电、磁等多功能特性, 是电子、信息、能源等技术领域的重要基础材料. 特别是低维氧化物半导体, 具有易于调控氧离子缺陷态, 且其费米能级和电阻可以通过氧缺陷态含量进行调控, 被认为是当下发展高性能忆阻器件的理想材料. 本文综述了目前基于氧化物材料的忆阻行突触器件物理机制、功能模

拟、应用方向, 并展望了忆阻器件在超低功耗器件、存算一体化技术和光遗传学模拟方面的应用前景.

2 氧化物忆阻器件行为及运行机制

2.1 忆阻器分类: 数字型与模拟型

忆阻器, 按工作模式, 可分为数字型忆阻器和模拟型忆阻器. 数字型忆阻器的阻态随着电压的扫描呈离散型的变化, 具有能够相互转换的两个电阻态: 高阻态和低阻态. 若以二者分别对应计算机中的“0”和“1”两个状态, 可以将该类型忆阻器应用于非易失性存储^[17,18]. 如图 1(a) 所示为一个典型的 Pt/TiO₂/Pt 结构的阻变式存储器的 $I-V$ 特性, 器件能够在正向 (负向) 扫描电压下, 实现高 (低) 阻态向低 (高) 阻态的转变^[2]. 阻变存储器结构简单, 可集成度高, 被认为是下一代非易失存储器的重要候选之一.

模拟型忆阻器的阻态能够随着电压扫描呈连续型变化, 器件阻值可以随施加电压而发生变化, 并能够记住改变后的状态. 如图 1(b) 为 Pd/WO_x/W 结构的模拟型忆阻器 $I-V$ 特性^[19]. 其独特的电学性质和神经突触的传输特性相似, 即两者传递信息的能力被外界刺激动态调制. 在结构上, 两端型忆阻器和突触相似: 忆阻器的顶电极、中间绝缘层和底电极与生物突触的突触前膜、突触间隙和突触后膜相对应. 具有纳米尺度的忆阻器, 其高的集成度有望达到生物神经系统中突触的密度. 因此, 基于模拟型忆阻器能够模拟人工神经突触, 进而应用在新

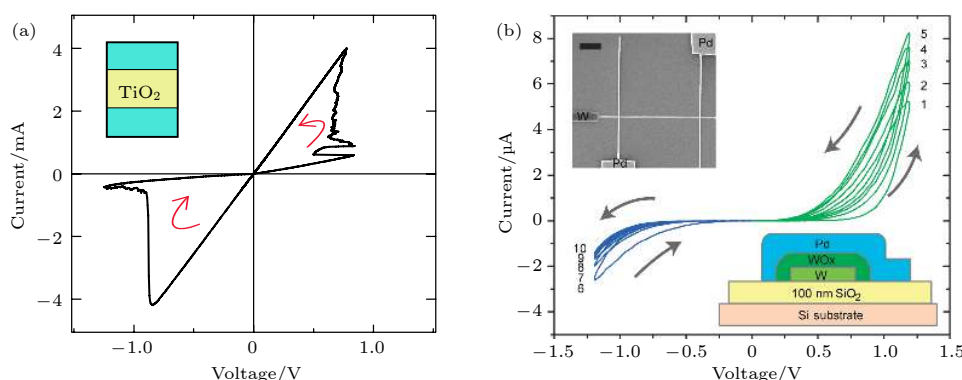


图 1 (a) 基于 Pt/TiO₂/Pt 结构的数字型忆阻行为, 插图为器件结构示意图^[2]; (b) 基于 Pd/WO_x/W 结构的模拟型忆阻器忆阻行为, 插图为器件结构示意图^[19]

Fig. 1. (a) The digital memristive behavior obtained in Pt/TiO₂/Pt memristor. The insert is the corresponding structure diagram of the device.^[2] (b) the analog memristive behavior obtained in Pd/WO_x/W memristor. The insert is the corresponding structure diagram of the device^[19].

型神经网络以及人工智能等领域.

2.2 数字型忆阻器模型

导电细丝机制是大多数氧化物薄膜忆阻器发生阻变行为的原因. 该模型认为在 SET 过程中, 氧化物绝缘层内部形成能够连接顶底电极的导电细丝并且这种细丝具有金属特性, 使得器件由高阻态转变为低阻态; 当 RESET 时低阻态向高阻态转变则归因于这种导电细丝的断裂. 而根据导电细丝的组成成分可以将该模型进一步分类为金属离子迁移模型和氧离子迁移模型.

金属离子迁移: 在该模型中, 忆阻器以活性金属 (Ag、Cu 等) 为顶电极, 以惰性金属 (Pt、Au 等) 为底电极. 如图 2 所示, 中科院微电子所 Liu 研究组在 Ag/ZnO:Mn/Pt 忆阻器中原位观测到了金属导电通道^[20]. 在 Ag 一侧施加正电压时, 活性金属被氧化成离子状态, 在电场下迁移至底电极. Ag 离子在底电极被注入的电子还原成 Ag 原子, 并逐步堆积成 Ag 导电通道贯穿整个 ZnO:Mn 薄膜, 器件从高阻态转变为低阻态; 当施加反向电压时, 氧化还原反应会导致 Ag 导电细丝断裂, 器件从低阻态转变为高阻态. 美国密歇根大学 Lu 实验组总结发现, 导电细丝的形状与金属离子在电介质中的迁移率 (μ) 和氧化还原速率 (Γ) 有关^[21]: 当高的 μ 和高的 Γ 时, 导电细丝从负极开始生长, 形成倒锥形; 当低的 μ 和低的 Γ 时, 导电细丝从正极开

始生长, 形成正锥形; 当低的 μ 和高的 Γ 时, 金属原子先在电介质中成核, 逐渐连接两端电极; 当高的 μ 和低的 Γ 时, 导电细丝负极开始生长, 形成树枝状结构.

氧离子迁移: 在该模型中, 忆阻器均以惰性电极为顶底电极. 如图 3 所示为 Pt/ZnO/Pt 结构忆阻器不同加电时间下的原位透射电镜 (TEM) 图, 电场在 SET 过程中, 电场能够诱导氧化物薄膜中氧离子发生迁移, 形成大量的氧空位缺陷态, 大量氧空位堆积贯穿整个薄膜, 使得器件从高阻态转变为低阻态; 施加反向电压时, 氧空位与氧结合, 导电细丝断裂, 器件从低阻态转变为高阻态^[22]. 除 ZnO 材料外, 格勒诺布尔大学 David Cooper 在 SrTiO₃ 忆阻器中, 利用 TEM 辅以电子能量损失谱观测到了高阻态和低阻态不同氧分布^[23]; 中科院物理研究所 Bai 研究组, 利用高分辨 TEM 证实萤石结构的 CeO₂ 单晶薄膜忆阻器, 在低阻态时形成了氧空位, 出现了空位超晶格^[24]. 国立首尔大学 Hwang 研究组在 TiO₂ 基忆阻器中观测到高低阻态的转变^[25]. 除了利用原位 TEM 技术之外, 研究人员往往采用变温测试离子扩散系数, 高低阻态的导电类型等手段, 间接证明氧离子迁移模型.

肖特基势垒调制模型: 金属与氧化物之间的肖特基势垒也是忆阻器实现电阻变化的位置. Stanley Williams 研究组提出通过调制 Pt/TiO₂

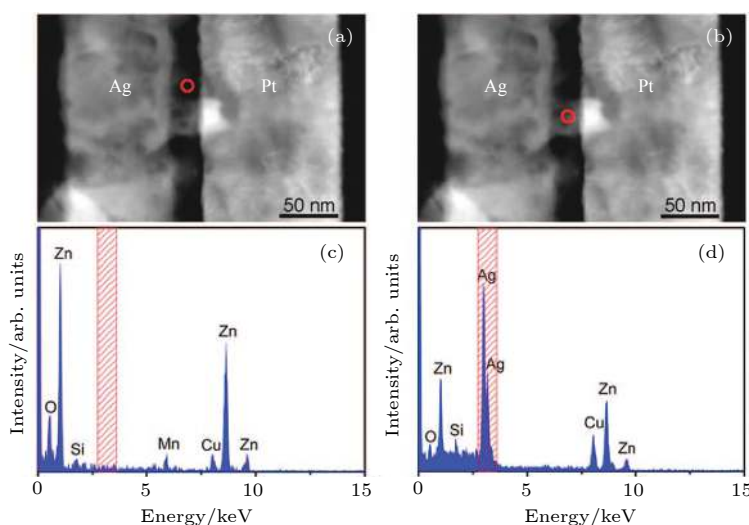


图 2 (a, b) Ag/ZnO:Mn/Pt 结构忆阻器原位透射电镜图; (c, d) 导电通道内部和外部的能谱图^[20]

Fig. 2. (a, b) The in situ TEM images of Ag/ZnO:Mn/Pt memristor. (c, d) EDX spectrum collected inside and outside of conductive channels^[20].

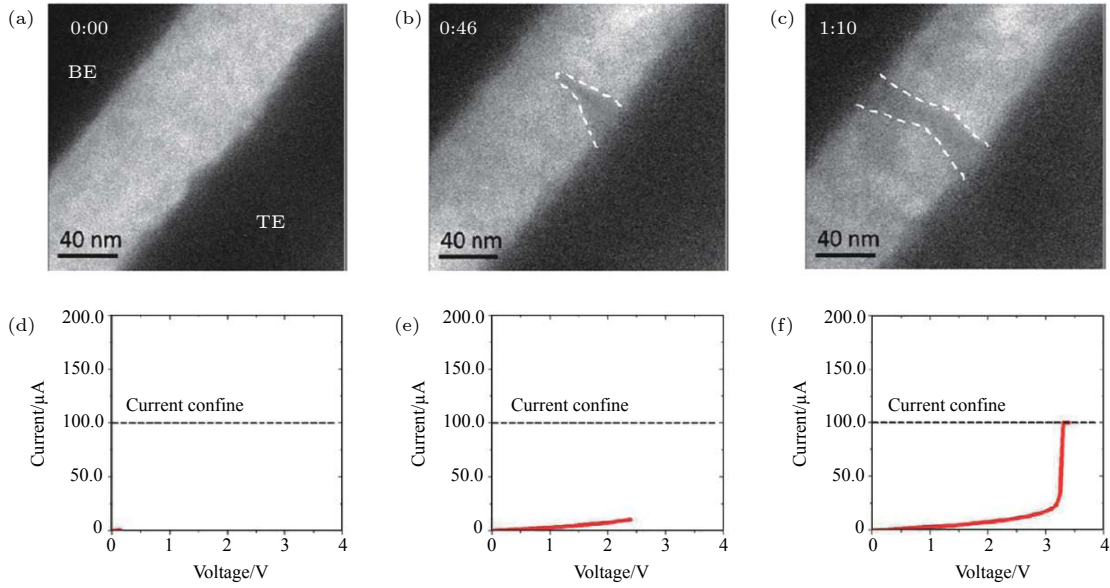


图 3 (a-c) Pt/ZnO/Pt 结构忆阻器不同加电时间下的原位透射电镜图; (d-f) 不同扫描时间下的 $I-V$ 曲线^[22]

Fig. 3. (a-c) The in situ TEM images of Pt/ZnO/Pt memristor under the voltage sweep with different time. (d-f) the corresponding $I-V$ measurements of Pt/ZnO/Pt memristor under the voltage sweep with different time^[22].

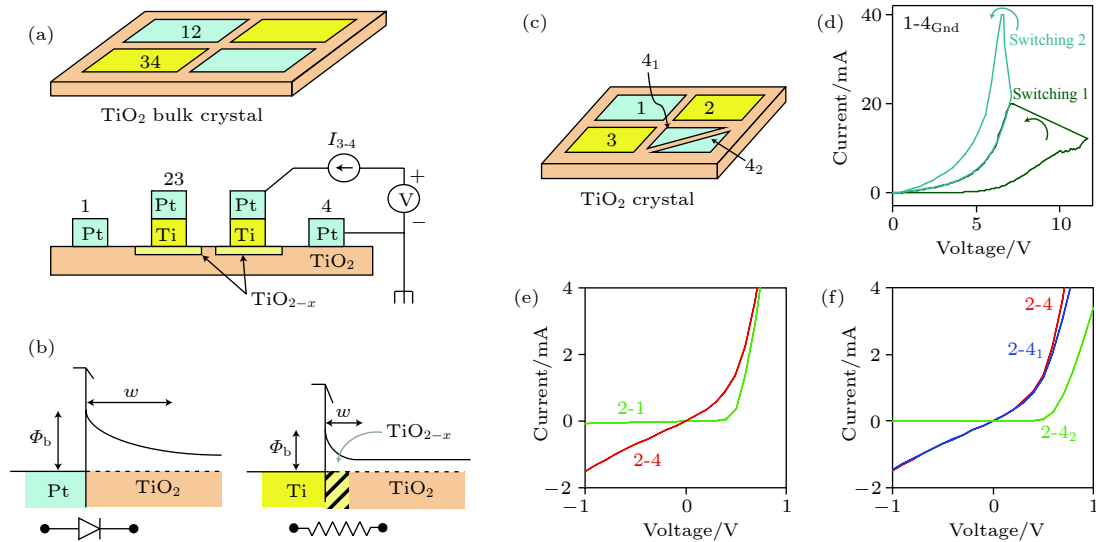


图 4 左侧 (a-b) Pt/TiO_{2-x}/Ti 器件结构示意图, 其中 Pt/TiO_{2-x} 界面为肖特基接触, Ti/TiO_{2-x} 界面为欧姆接触; 右侧 (a-d) 电极与 TiO_{2-x} 层势垒的变化^[26]

Fig. 4. In the left: (a, b) Structure diagram of Pt/TiO_{2-x}/Ti memristor, in which Pt/TiO_{2-x} presents Schottky contact and Ti/TiO_{2-x} is Ohmic contact. In the right: (a-d) the modulation of barrier between the electrode and TiO_{2-x} layer^[26].

界面的肖特基势垒高度能够实现高低阻态的转变^[26]。如图所示, Williams 研究组设计了图 4 左侧的测试实验, 其中 Pt 和 Ti 分别与 TiO₂ 呈肖特基接触和欧姆接触。实验发现 (图右侧所示) 如: 当器件处于低阻态时 Pt 和 TiO₂ 之间的肖特基势垒消失, 而高阻态时势垒重新恢复。当底电极加正偏压时, 阳离子在电场作用下向 Ti 电极一侧迁移, Pt 与 TiO₂ 界面氧空位堆积进而降低肖特基势垒

高度, 降低器件电阻; 当反向施加电压时, 阳离子与氧空位复合, 肖特基势垒恢复, 电阻升高。

2.3 模拟型忆阻器机制

自 2008 年惠普团队基于 TiO₂ 材料首次制备了实体的忆阻器件以后, 多个研究小组在不同的氧化物材料中均发现了忆阻行为, 如 InGaZnO^[27]、WO_x^[19,28]、SrTiO₃^[29] 等。忆阻行为出现具有普遍

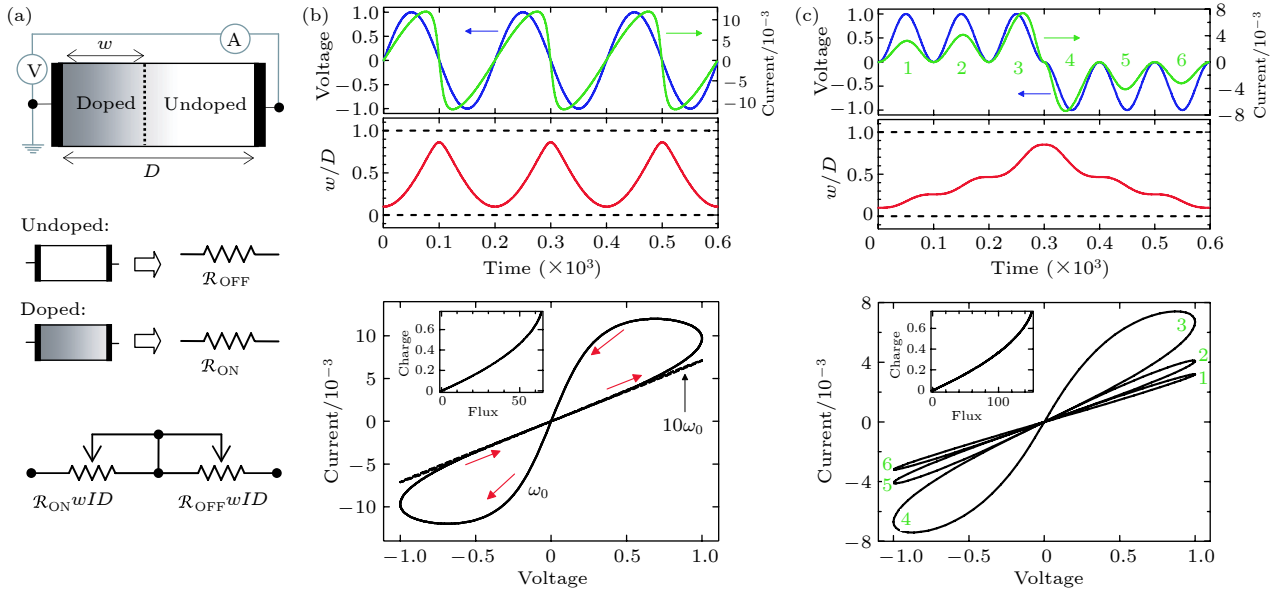


图 5 惠普实验室提出的忆阻模型 (a) 忆阻器结构示意图; (b, c) 计算机模拟忆阻器在电压作用下的电学响应^[2]

Fig. 5. The memristive model proposed by HP's lab: (a) Schematic diagram of memristor, (b, c) computer simulated the electrical response of memristor under voltage sweep^[2].

性, 目前具有代表性的忆阻模型主要有以下三种:

导电前端移动模型: 该模型是由惠普团队最早所提出的忆阻模型, 如图 5(a) 所示, 其结构为两端类型: 顶、底电极和中间绝缘层. 绝缘层由一层为未掺杂 (undoped) 的 TiO_2 薄膜和一层掺杂 (doped) 的 TiO_2 薄膜组成^[2]. 符合化学计量比的 TiO_2 薄膜为低导电性 (R_{OFF}), 而掺杂后的 TiO_2 薄膜内部氧空位增多, 薄膜呈现高导电性 (R_{ON}), 器件相当于高低阻值的电阻串联. 当对器件施加电场的时候, 氧空位在两层之间迁移, 压缩 undoped 区域的宽度, 从而改变器件的电阻. 其数学表达关系式为:

$$v(t) = \left(R_{\text{on}} \frac{w(t)}{D} + R_{\text{OFF}} \left(1 - \frac{w(t)}{D} \right) \right) i(t), \quad (1)$$

$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_{\nu} \frac{R_{\text{ON}}}{D} i(t), \quad (2)$$

其中 $i(t)$, $v(t)$ 分别表示电流和电压, D 为整体器件的宽度, $w(t)$ 为掺杂区域所占整体器件宽度的比例. 从以上关系式可以得出: 当 $w(t)$ 减小时, 整体器件阻值增大; 当 $w(t)$ 增加时即掺杂区域增大时, 整体器件阻值降低;

惠普团队提出的导电前端移动模型具有普适性, 在不同的材料体系中均能实现稳定的忆阻行为. 然而在现有的模型中, 电阻的减小和增大均由外电场驱动完成, 而电场诱导电阻减小后对器件内

部自发动力学过程描述, 对模拟神经突触的遗忘过程具有重要意义. 东北师范大学 Liu 研究组利用非晶氧化物同质结界面对氧离子漂移和定向扩散过程 (如图 6(a)), 证实了器件内部氧离子的迁移和扩散过程与器件电阻减小和自发增大之间的关系, 并以此来模拟突触的学习和遗忘过程^[27]. 如图 6(b) 所示, 单一脉冲激励器件时, 随着电压的施加, 电流增大; 而当电压脉冲撤去时, 电流随着时间推移逐渐衰减至零, 这一现象和突触的兴奋性后电流相似. 其物理机制可以描述为: 利用材料中连续分布的氧离子缺陷态漂移过程, 实现电场激励动态响应的“记忆”功能; 利用退激励下界面自建电场和浓度梯度的差异调控氧离子定向扩散过程, 准确模拟神经突触通道内的“遗忘”功能. 为了证实这种浓度差异引起的氧离子扩散现象, Liu 研究组引入了氧离子的一维扩散方程:

$$\sigma(t) \approx \sigma_e + (64/\pi^2)(\sigma_0 - \sigma_e) \exp(-t/\tau'(T)), \quad (3)$$

其中 $\sigma(t)$, σ_0 和 σ 为时间为 t 时, $t=0$ 时和平衡状态时的电导率. 通过结合弛豫时间 $\tau'(T)$ 和扩散系数 $D(T)$ 之间的关系 $\tau'(T) = 4L^2/\pi^2 D(T)$ 和 $D(T) = D_0 \exp(-E/kT)$, 可以得到:

$$\ln \frac{4L^2}{\pi^2 D_0} + \ln \frac{1}{\tau'(T)} = -\frac{E}{kT}, \quad (4)$$

其中 E , L 和 D_0 分别代表氧扩散的激活能、扩散长

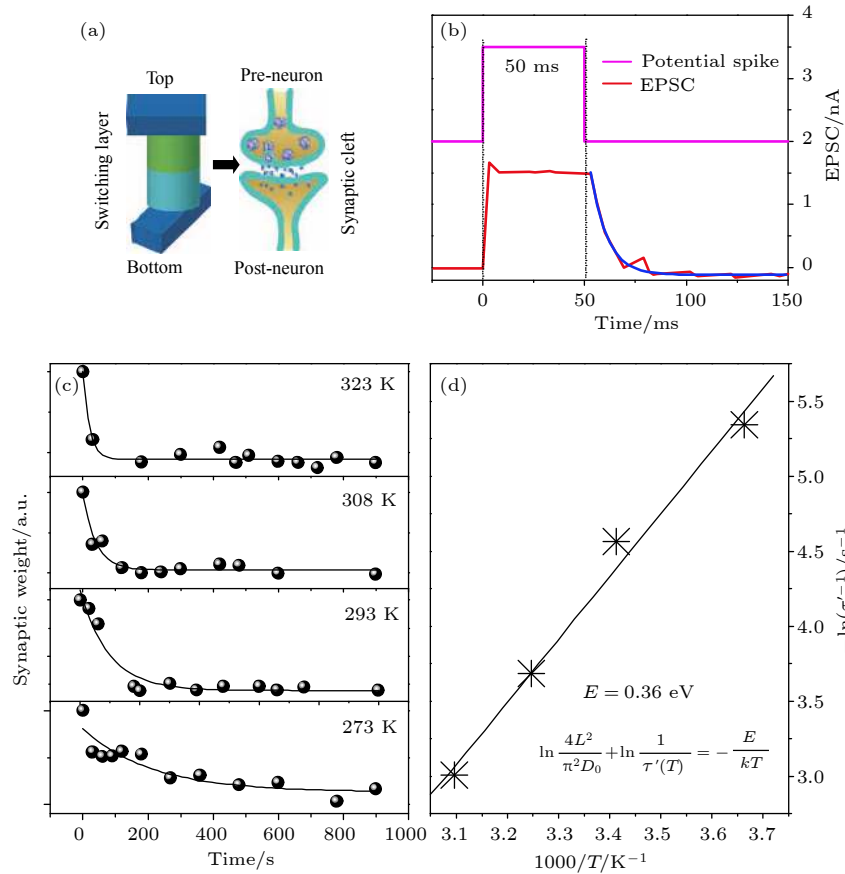


图 6 (a) 非晶 InGaZnO 基忆阻器件与神经突触结构对应图; (b) 单一脉冲在忆阻器中诱导产生的兴奋性后电流; (c) 不同温度下突触权重的衰减行为, 实现为单 e 指数拟合曲线; (d) 基于方程 3 拟合 $-\ln(\tau'^{-1})$ 与 $1000/T$ 之间的关系^[27]

Fig. 6. (a) The structural diagram of the bilayer α -InGaZnO memristor and a schematic illustration of the synapse between neurons. (b) the EPSC induced by a single pulse. (c) memory decay curves recorded after different numbers of stimuli (dots), the data was fitted by single exponential function. (d) plot of $-\ln(\tau'^{-1})$ against $1000/T$ following equation 3^[27].

度和扩散常数. 通过图 6(c) 中不同温度下的弛豫过程获得弛豫时间 $\tau'(T)$, 并得出 $-\ln(\tau'^{-1})$ 与 $1000/T$ 之间的关系. 由方程 3 拟合得出, 激活能 $E = 0.36 \text{ eV}$ 和室温下扩散系数 $D(T)$ 为 $2.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. 以上数据和文献报道氧扩散激活能和扩散系数接近^[30], 证实了氧离子的扩散和弛豫过程的关系.

导电细丝数量调控模型: 除了双层结构的忆阻器之外, 单层氧化物材料也能实现忆阻行为. 美国密歇根大学 Lu 实验组构筑了基于 WO_x 薄膜的忆阻器, 同样实现了器件阻态的连续调节^[31]. 研究者认为, 构建双层结构并不是实现忆阻行为的必要条件, 且导电前端模型并不适合于解释其忆阻行为. 相对应的, 该忆阻器的忆阻机理是通过增加或减少 WO_x 薄膜内部氧空位导电细丝的数目来实现对阻态的调控. 如图 7(a) 所示, 忆阻器结构为 $\text{Pd}/\text{WO}_x/\text{W}$, 对其进行正负电压扫描时, 电阻的逐渐降低和

增加证实了器件的忆阻特性. 图 7(b) 给出了相应的机理解释: 在外加电压作用下, 氧离子的迁移改变了氧空位导电通道数目或者有效横截面积. 由于氧空位导电通道电阻低, 当其数目增加时, 器件电阻降低; 当其数目减少时, 器件电阻增大.

肖特基势垒调制模型: 基于单一材料体系构筑的忆阻器件, 除了调节阻变层本身电阻之外, 电极与绝缘层之间势垒的调制也是一种实现忆阻行为的有效方法. 如图 8(a) 所示, 在金属-绝缘体-金属结构的忆阻器中, 左侧金属与绝缘体为肖特基接触, 右侧为欧姆接触. 当右侧加正电压时, 氧离子向右侧电极迁移, 使得势垒区氧空位增加, 降低肖特基势垒高度, 从而降低器件电阻; 当反向时, 电场驱动氧离子向左侧迁移, 中和势垒区氧空位, 增加肖特基势垒高度, 从而增加器件电阻. 基于该理论模型, 华中科技大学 Guo 研究团队构筑了 $\text{Pt}/\text{SrTiO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 结构的势垒调制型忆阻器^[29],

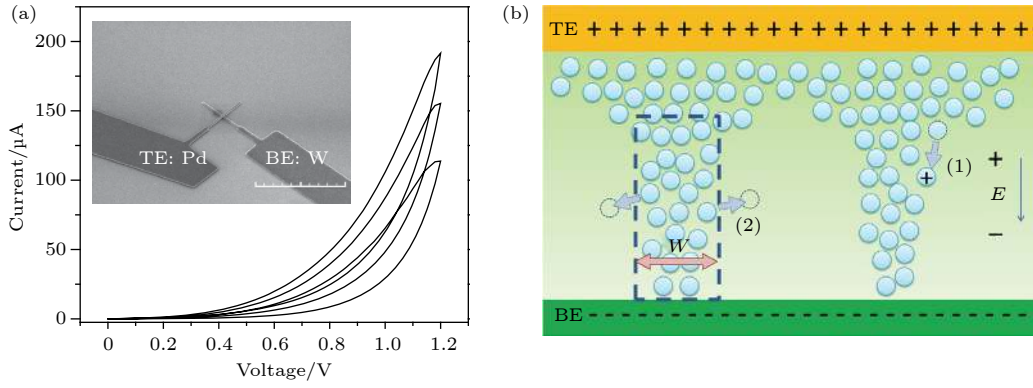

 图 7 (a) 基于 Pd/WO_x/W 结构忆阻器的电学特性; (b) 导电细丝数目模型机制图^[31]

Fig. 7. (a) The I-V characteristic of Pd/WO_x/W memristor. (b) memristive mechanism diagram of modulating conductive filaments^[31].

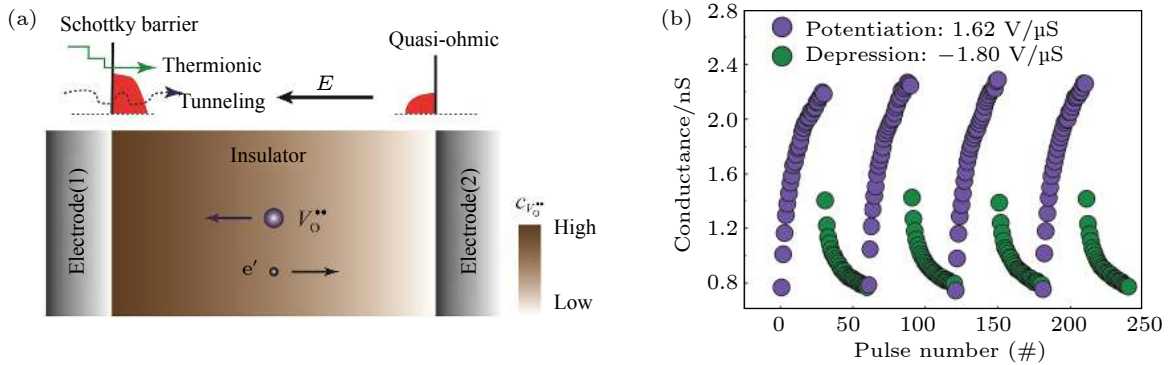

 图 8 (a) 界面肖特基势垒调制忆阻模型示意图; (b) 基于 Pt/SrTiO₃/Nb-SrTiO₃ 结构忆阻器在脉冲模式下的阻变行为^[29]

Fig. 8. (a) Schematic diagram of the memristive model by modulating Schottky barrier. (b) the potentiation and depression of Pt/SrTiO₃/Nb-SrTiO₃ memristor obtained under positive and negative pulses, respectively^[29].

如图 8(b) 所示, 器件的电导值能在正向脉冲下连续增加, 负向脉冲下连续减小, 具有稳定的忆阻行为。

3 忆阻型突触器件认知功能模拟

3.1 基本传输特性

神经突触作为神经元之间相互接触部位, 具有独特的非线性传输特性. 神经突触的连接强度决定着信息传递的效率, 能够动态地随刺激信号的训练而改变, 并保持连续变化的状态. 而忆阻器的阻值能够随流经电荷量发生变化并能记住该变化量. 如图 9(a, b) 所示, 对忆阻器连续地施加正向/负向扫描电压时, 器件电流会随之连续的增加/减少^[27]. 在脉冲模式下, 器件的连接强度可以通过连续的施加脉冲而发生改变, 如图 9(c): 和 I-V 曲线一致, 连续的正 (负) 脉冲施加时, 电流增加 (减小). 这种非线性传输不仅和生物突触具有相似的特性, 而且为忆阻器模拟生物突触的学习功能提供了重要基础。

3.2 突触可塑性

神经突触的重要特性之一是其具有突触可塑性: 突触传递效率发生增强或减弱的变化现象, 按记忆的时间长短可以分为短时程突触可塑性 (short-term plasticity, STP) 和长时程突触可塑性 (long-term plasticity, LTP)^[32–34]. STP 对应于突触的连接受刺激后的短暂增强或减弱; 而 LTP 则对应于突触连接持久的改变. 前者往往对短时记忆有重要作用, 被认为能够帮助大脑过滤掉不必要的信息, 而后者能在短时记忆的基础上经过反复训练形成永久性记忆, 这两者已被公认为是学习记忆活动的细胞水平的生物学基础。

3.2.1 短时可塑性 (STP)

生物突触在接受刺激后, 会在突触前神经元瞬时积累 Ca²⁺, 这些 Ca²⁺能够影响突触活动中神经递质的释放, 进而影响突触权重的变化. 当相同强度的两个刺激连续施加时, 第二个刺激产生的兴奋

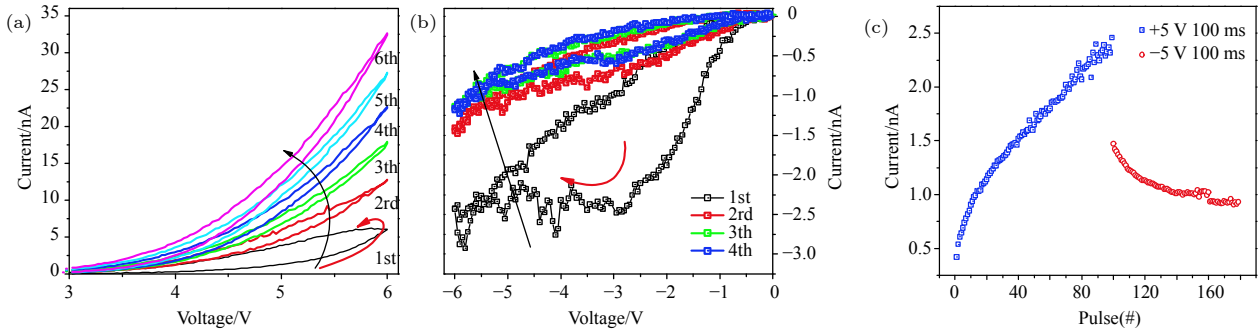


图9 忆阻器的非线性传输特性 (a), (b) 器件电流-电压特性曲线; (c) 在连续的增强/抑制脉冲下, 器件电导上升/下降^[27]
 Fig. 9. The nonlinear transmission characteristic of memristor. (a), (b) I - V characteristic of the device measurement under positive and negative voltage sweep, respectively. (c) the continuously increase/decrease of device conductance under positive/negative pulse^[27].

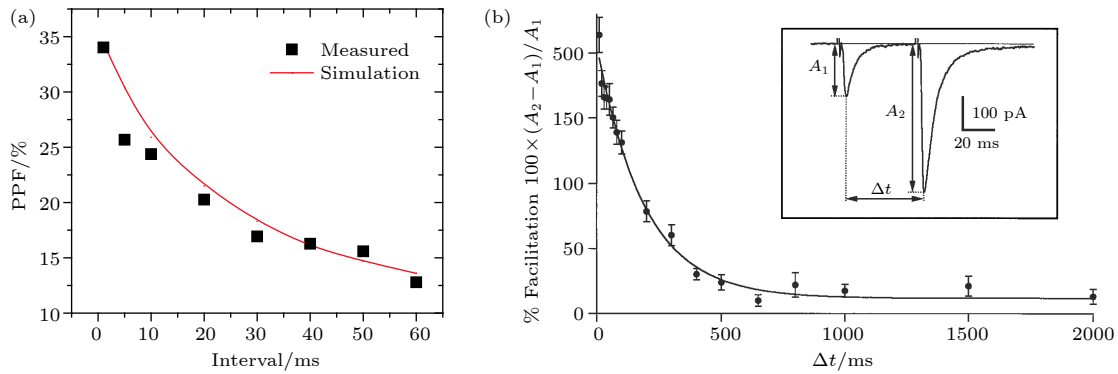


图10 (a) 在忆阻器中实现的 PPF 现象: PPF 变化量和时间间隔的关系^[31]; (b) 浦肯野细胞 (Purkinje cell) 和颗粒细胞 (granule cell) 之间神经突触的双脉冲易化行为; 插图为连续两个胞外刺激引起的兴奋性后电流变化^[35]
 Fig. 10. (a) PPF behaviors obtained in memristor: the change of PPF as the function of the time interval.^[31] (b) the PPF measured in the synapse between Purkinje cell and granule cell. The insert is the EPSC induced by two extracellular stimuli^[35].

性后电流 (幅值为 A_2) 明显会大于第一个刺激产生的兴奋性后电流 (幅值为 A_1), 这种电流明显增强的现象在生命科学领域被称为双脉冲易化 (PPF). PPF 是典型的短时可塑性表现形式之一. 如图 10(b) 插图所示, 两个刺激的时间间隔为 Δt , PPF 的计算方式为 $PPF = 100\% \times (A_2 - A_1)/A_1$. 图 10(b) 给出了颗粒细胞 (granule cell) 和浦肯野细胞 (Purkinje cell) 之间神经突触的双脉冲易化行为: 易化增益的百分比随脉冲对时间间隔的变化^[35]. 从图中可以发现: 当第二个刺激越靠近第一个刺激时, 易化的程度越明显; 当第二个刺激远离第一个刺激时, 易化效果不明显.

美国密歇根大学 Lu 研究组基于 WO_x 忆阻器实现了神经突触的双脉冲易化行为^[31]. 当一个脉冲施加在器件上时, 形成一定数量的氧空位导电细丝会增强器件的电导. 撤去电压后, 随着时间推移氧空位由于浓度梯度的动力会向周围扩散, 导电细丝数目减少 (即有效面积减小), 进而降低器件的电

导. 如果第二个电压刺激紧接着第一个电压刺激施加时, 第一次形成的导电细丝并没有完全消失, 第二次形成的导电细丝会在此基础上形成更多的导电细丝 (即更大的有效面积), 进而会得到更高的电导态. 图 10(a) 给出了实际测试得到的 PPF 现象. 可以看到, 当双脉冲时间间隔越小时, PPF 变化量越大; 反之, PPF 变化量越小. 利用忆阻器不仅成功模拟出了突触的 PPF 行为, 而且实验结果在时间量级和变化率上均和神经突触相符合.

3.2.2 长时可塑性 (LTP)

作为长时可塑性的表现形式之一, 放电时间依赖可塑性 (STDP) 规则是学习和记忆的基本机制: 突触权重能够随着突触前/后刺激在下发生较为持久的改变. 突触前刺激先于突触后刺激施加时, 突触的连接会增强, 即长时程增强. 突触前刺激后于突触后刺激施加时, 突触的连接会减弱, 即长时程减弱^[36,37]. 模拟 STDP 是神经突触仿生的重要环

节, 目前多种氧化物基忆阻器被报道能够模拟 STDP 行为, 如 InGaZnO [27]、 TiO_2 [38]、 TaO_x [39]、 HfO_2 [40]、 SrTiO_3 [29] 等. 以 InGaZnO 为例, 图 11(a) 给出了利用忆阻器模拟 STDP 的结果, 器件的突触权重的变化 (ΔW) 和脉冲刺激相对时序 (Δt) 呈现指数的关系: $\Delta t < 0$ 时, 突触权重增大, 增强的效果随着时间差越小而变强; $\Delta t > 0$ 时, 突出权重减小, 减弱的效果随着时间差越小而变强. 这样的变化和图 11(b) 中老鼠海马体神经元的兴奋性后电流和刺激的相对时序关系一致 [41].

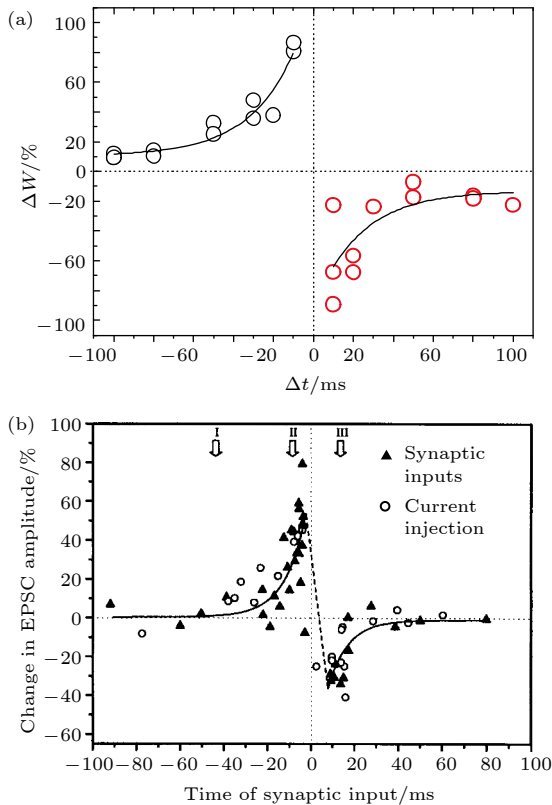


图 11 (a) 基于忆阻器模拟放电时间依赖可塑性(相对突触权重和相对刺激时间的依赖性) [27]; (b) 老鼠海马体神经元中相对刺激时间的依赖性 [41]

Fig. 11. (a) STDP behaviors obtained by the memristor. [27] (b) STDP behaviors measured in hippocampal neurons of the rats [41].

3.2.3 短时记忆向长时记忆转化

脑学习时的短时记忆 (short-term memory, STM) [42–44] 和长时记忆 (long-term memory, LTM) [45,46] 与神经突触的 STP/LTP 相对应. STP 对应的短时记忆在时间层面上只能维持几分钟左右, 而 LTP 对应的长时记忆能够保持几个小时甚至更长时间. 虽然短时记忆在很快的时间以内

遗忘了, 但是通过反复的学习和训练短时记忆会向长时记忆转变 (如图 12(a) 所示). 从微观机制上来说, 反复的学习刺激造成了突触的连接程度的变强, 是短时记忆向长时记忆转变的原因.

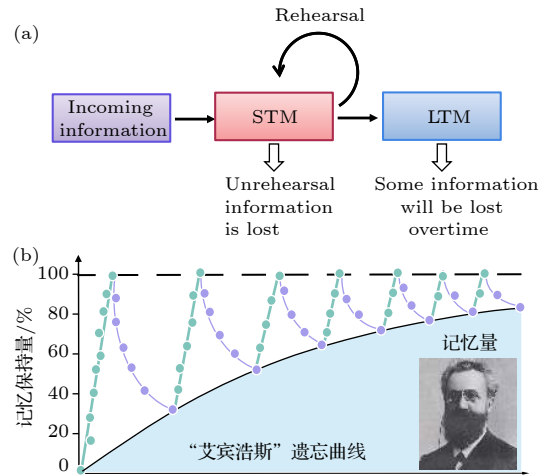


图 12 (a) 短时记忆向长时记忆转变示意图; (b) 艾宾浩斯遗忘曲线

Fig. 12. (a) Schematic diagram of the transition from short-term memory (STM) to long-term memory (LTM). (b) the Ebbinghaus Forgetting Curve.

美国密歇根大学 Lu 实验组基于导电通道有效面积 (导电通道数目) 调制的 $\text{Pd}/\text{WO}_x/\text{W}$ 忆阻器件, 通过增加刺激次数, 实现了 STM 向 LTM 的转化 [19]. 如图 13(a, b), 当对器件施加 5 个 1.3 V, 持续时间 1 ms, 间隔 200 ms 的电压脉冲时, 随着脉冲电压的逐次施加, 器件电导先增加随后自发衰减, 但随着脉冲电压施加多次后, 器件的电导总体提高, 这是由于两个刺激的时间间隔较短, 不足以使器件回到初始状态, 产生永久的电导变化. 除了电导提高之外, 在重复刺激下, 器件电导的维持时间也显著延长. 对器件施加相同的振幅、持续时间和脉冲时间间隔的脉冲序列时, 随着刺激数量 N 的增加, 电流衰减的越来越慢 (如图 13(c) 所示). 从图 13(d) 可以看到: 弛豫时间 τ 随着刺激数量的增加, 明显增加; 并且当 τ 较短, 对施加的刺激较为敏感, 而当 τ 较长, 则对施加的刺激不敏感. 这是由于重复刺激使得氧空位向电极与中间层的交界处迁移, 并且侧向的氧空位扩散达到平衡, 使得导电通道很难被破坏. 图 13(e) 给出了经过大量刺激之后薄膜内部导电分布状态示意图. 这种通过对忆阻器件施加重复刺激可以使得其内部结构发生变化, 很好的模拟了 STM 向 LTM 的转化. 此外, 中山大

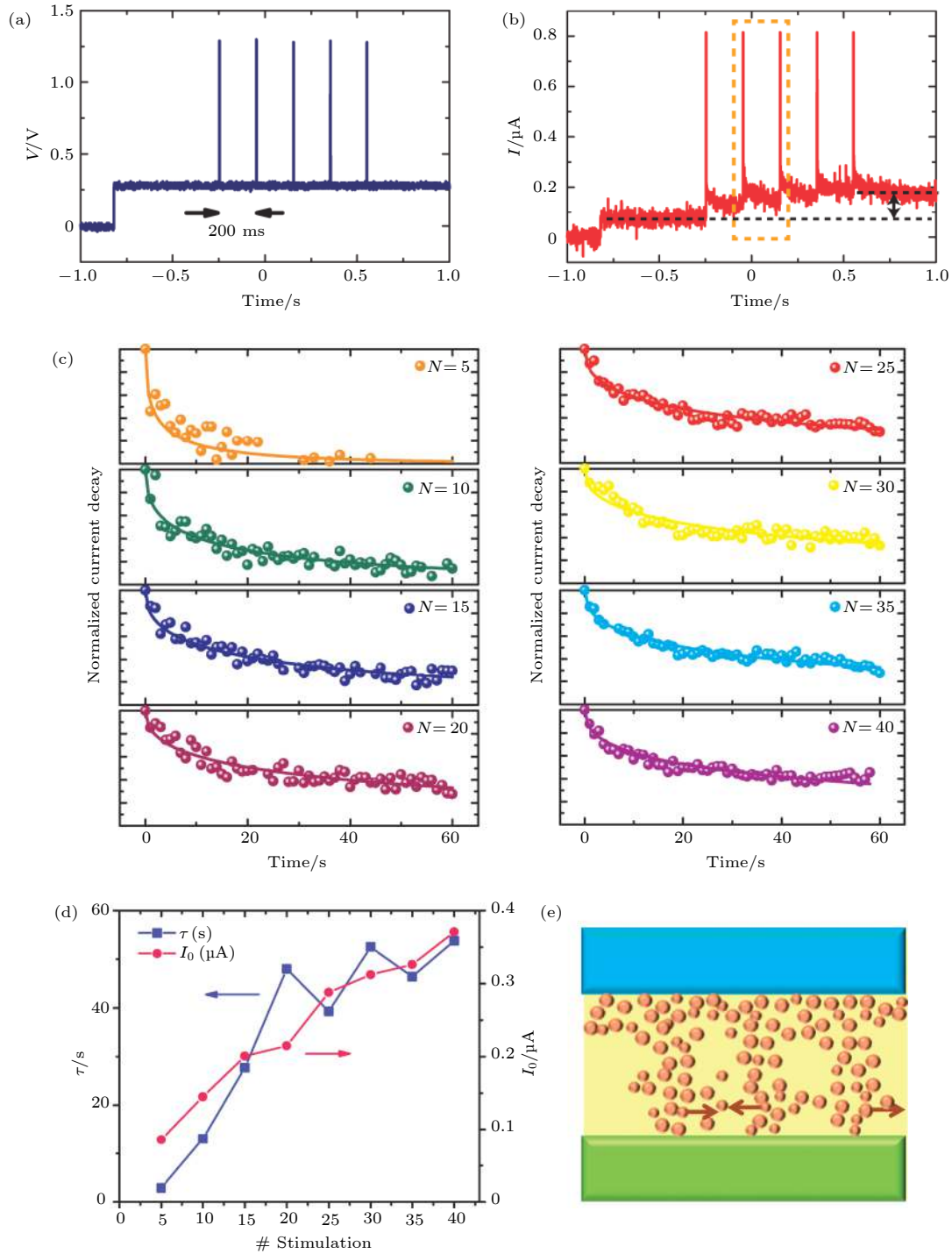


图 13 Lu 研究组模拟短时可塑性向长时可塑性的转变 (a, b) 施加的脉冲信号和器件的响应电流; (c) 不同数量刺激后, 记忆的保持量; (d) 弛豫过程的初始电流及拟合时间参数随刺激次数的变化; (e) 长短时转变过程中, 器件内部结构变化示意图^[19]

Fig. 13. STM-to-LTM transition obtained by Lu's group. (a, b) the response current of the device under pulse stimulus. (c) memory retention data recorded after different numbers of identical stimuli (dots) and fitted curves using the SEF (solid lines). (d) characteristic relaxation time (τ) plotted with respect to the number of stimulations (N). (e) schematic of the structural change to the memristor during the transition^[19].

学 Pei 研究组、印度 Shivaji 大学 Dongale 研究组和山东大学 Jiang 研究组同样利用 NiO ^[47]、 ZnO ^[48] 和 InGaZnO-HfO_2 ^[49] 基忆阻器实现了 STM 向 LTM 的转化。

3.3 经验式学习

德国心理学家艾宾浩斯 (H. Ebbinghaus) 在研究人类的记忆认知行为时发现, 不仅仅 STM 能

够随着学习刺激的增加而转化成 LTM, 而且第二次学习需要更少的时间/重复次数, 就能达到与第一次学习相同的程度^[50], 这种易化过程被称为经验式学习. 之前的研究部分完成了艾宾浩斯记忆曲线中 STM 向 LTM 转化的过程, 东北师范大学 Liu 研究组基于 InGaZnO 忆阻器进一步模拟了具有 STM 向 LTM 转化和经验式学习行为的完整艾

宾浩斯曲线^[27]. 如图 14 所示, 对双层 a-InGaZnO 结构的忆阻器施加 70 个刺激脉冲时, 突触权重逐渐增强, 撤去激励脉冲后, 会出现突触权重自发遗忘过程. 紧接着, 当突触器件接受第二次刺激的时候, 学习到和第一次的相同的程度只需要相对少的 4 个刺激脉冲. 器件行为表明有学习经验的记忆单元要比没有经验的更容易再次获得信息.

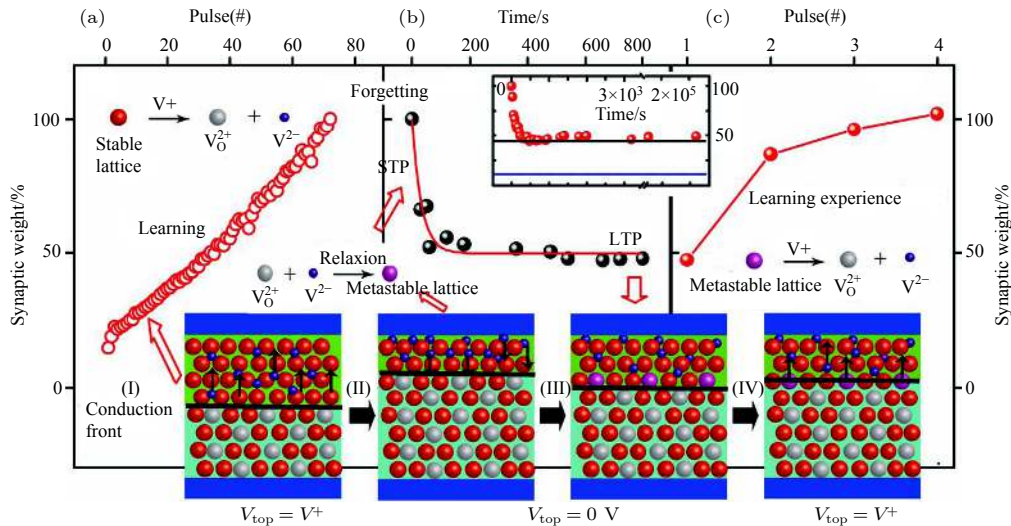


图 14 突触仿生器件的“经验式行为”和器件运行动力学模型 (a) 突触权重随脉冲刺激近线性增加; (b) 电导自发弛豫过程; (c) 基于中间态的再次学习过程; 插图为器件运行的氧离子迁移扩散机制^[27]

Fig. 14. The “learning-experience” behaviors, and the dynamic model of device operation. (a) Nearly linear increase of the synaptic weight with consecutive stimuli. (b) the spontaneous decay of the conductivity. (c) re-stimulation process from the mid-state. The inset illustrates an oxygen ion migration/diffusion model of device operation^[27].

3.4 非联合式/联合式学习

非联合和联合式学习均属于高阶学习行为, 前者不需要在刺激和反应之间形成某种明确的联系^[51,52]; 而后者会在刺激和反应之间形成一定的联系^[53]. 习惯化属于典型的非联合式学习 (如图 15(a) 所示): 当相同的刺激反复使用后, 突触的行为反应强度会下降. 通过习惯化, 动物和人类学会忽视那些已经丧失了新奇性或无意义的刺激, 而将注意力转向更重要的刺激. 而已经习惯化的动物或人类一旦接受到了新的刺激, 又会引起它们的注意, 这一过程叫去习惯化. Yang 等人基于 HfO_x 忆阻器实现了习惯化和去习惯化的模拟^[54]. 如图 15(b) 所示, 器件接受连续的负脉冲时 (幅值 -1 V, 脉冲间隔 30 ms), 器件电流逐渐减弱. 该突触器件呈现习惯化, 即对不强烈的刺激逐渐熟悉, 不产生相应的响应; 而对习惯化的器件施加新的正向刺激 (幅值 0.45 V, 脉冲间隔 30 ms), 器件电流明显增加, 新

的刺激引起了强烈的反应, 呈现去习惯化.

著名的巴普洛夫经典条件反射属于典型的联合式学习. 图 16(a) 巴普洛夫条件反射的原型: 实验中, 给狗喂食物 (非条件刺激, UCS), 狗会分泌唾液; 对狗摇铃 (中性刺激, NS), 狗不会有反应; 但经过同时对狗进行喂食和摇铃以后, 单独的摇铃 (条件刺激, CS) 也会让狗分泌唾液. 铃声从原来的中性刺激变成了条件刺激. 巴普洛夫狗实验让原本不产生反射的刺激经过和产生反射的刺激联合后, 最终也能产生一定的条件反射^[55–57]. 华中科技大学 Guo 研究组以 Ni/Nb-SrTiO₃/Ti 忆阻器为基础, 图 16(b) 给出了模拟巴普洛夫狗实验的简单电路, 包括一个忆阻器、一个定值电阻 (10 K Ω) 和一个示波器^[58]. UCS 为一个脉冲序列, 幅值从 4 V 逐渐增加到 5.5 V; CS 为一个脉冲序列, 包含一个正向的 5.5 V 脉冲和一个负向的 3.5 V 脉冲. 每次施加完刺激后, 紧跟着一个幅值为 300 mV 的读取

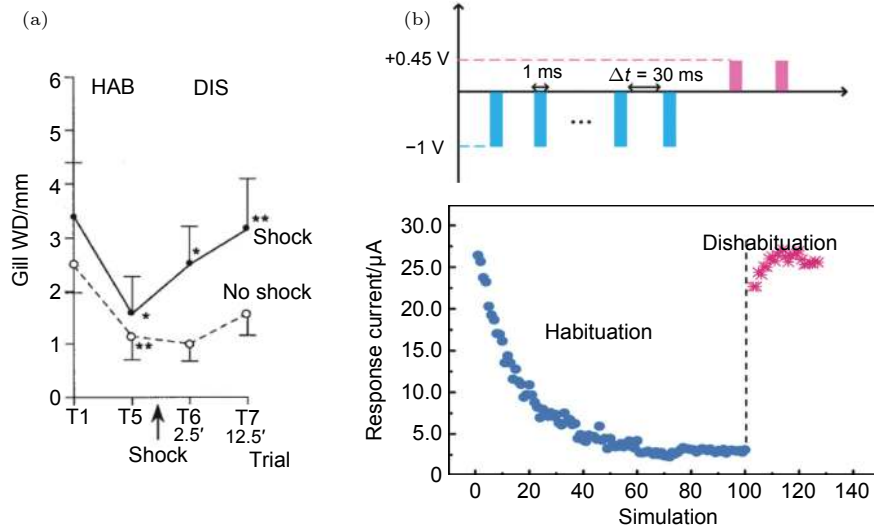


图 15 (a) 生物系统中的习惯化和去习惯化行为; (b) 基于 HfO_x 忆阻器实现的习惯化和去习惯化行为^[54]

Fig. 15. (a) Habituation and dishabituation behaviors in biological systems. (b) schematic of stimulus trains used for the measurement of habituation/dishabituation and the measured device current changes under the application of stimulus trains^[54].

脉冲. 单独施加 UCS 时, 示波器分压为 300 mV (> 45 mV), 此时分泌唾液; 当单独施加 CS 时, 由于忆阻器属于高阻态, 示波器分压远小于 45 mV, 此时不分泌唾液; 当共同施加 UCS 和 CS 时, 叠加的脉冲逐渐将忆阻器开启; 此时单独施加 CS, 忆阻器属于低阻态, 示波器分压将会大于 45 mV, 此

时分泌唾液. 通过联合学习, 成功地将铃声由原来的不产生反射的中性刺激变成产生反射的条件刺激. 此外, 随着 UCS 和 CS 施加的时间间隔越小, 出现条件反射的现象时间越长, 展现出学习频率对联合式学习的影响.

除了以上的突触功能以外, 基于氧化物忆阻突触还能模拟一些其他的学习行为, 比如脉冲频率依赖突触可塑性 (spike-rate-dependent plasticity, SRDP) 等. 利用氧化物基忆阻器模拟神经突触, 被多方面证实是一种有效的方式, 有望通过忆阻器实现人工神经网络的构筑, 进而模拟人脑复杂的学习功能. 虽然利用忆阻器目前仅能对神经突触进行简单的仿生, 但随着科学技术的发展, 未来有望通过忆阻神经突触来模拟更加复杂人工神经网络.

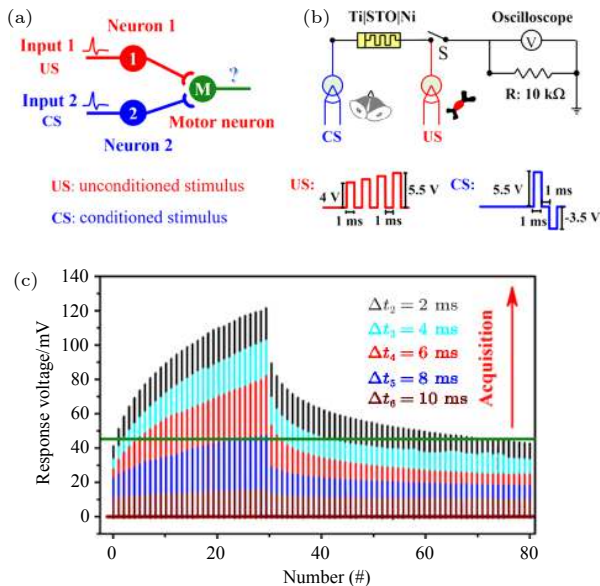


图 16 (a) 巴普洛夫条件反射的原型; (b) 基于忆阻器构建的巴普洛夫条件反射模拟电路; (c) 在不同时序关系的条件和非条件刺激下实验测量结果^[58]

Fig. 16. (a) Prototype of the Pavlovian conditioning. (b) memristive circuit with electrical US and CS to mimic the Pavlovian conditioning. (c) the experimental results under the conditions of different intervals between conditioned and unconditioned stimulus^[58].

4 忆阻型突触器件的应用

4.1 模式识别

目前, 基于忆阻型人工神经网络实现多种神经形态学习的模拟得到了研究人员的广泛关注^[59–61]. 其中, 开发具有模式识别 (如语音识别、人脸识别、指纹识别等) 功能的计算机系统能够帮助人类充实自动运输和邮件分拣等繁琐的任务, 也因此实现模式识别被认为是信息科学和人工智能的一个重要应用领域. 近年来, 基于氧化物忆阻器阵列, 研究人员成功实现了模式识别功能. 米兰理工大学 Ielmini 实验组基于两个晶体管和一个 HfO_2 数字

型忆阻器 (2T1R) 模拟单个神经突触, 并通过构筑 8×8 突触阵列实现了图像“X”的识别^[62]. 近年来, 通过使用数字型和模拟型共存的忆阻器件, 一种学习精度和速度可调的模式识别的方法被提出^[63]. 如图 17(a) 所示, 在经历形成过程 (forming process) 之前/后, 器件呈现出模拟型/数字型阻变行为. 由于模拟型忆阻器的 STDP 突触权重变化的波动性更小, 导致其图像识别精度更高; 而数字型忆阻器的 STDP 突触权重变化的变化率更大, 导致其图像识别速度更快. 更重要的是, 通过在忆阻神经网络中混合使用数字型和模拟型器件 (如图 17(b) 所示), 获得了精度和速度连续可调的图像识别过程: 通过改变神经网络中模拟型 (数字型) 器件的比例, 学习精度 (速度) 可以从 75% 提高到 95% (提高两倍) (如图 17(c) 所示).

4.2 声音定位

声音定位是指大脑利用环境中的声音刺激能够确认声音方位和距离. 哺乳动物由于两耳间隔较

大, 往往是利用感知声音的时间差别 (interaural time difference, ITD) 进行声音定位^[64–66]. 近年来, 科学家利用简单的氧化物忆阻器阵列实现了对声音定位的模拟. 米兰理工大学 Daniele Ielmini 研究组构筑了 2×2 HfO₂ 忆阻器阵列, 包含两个突触前端 (相当于两只耳朵中的声音传感器) 和两个突触后端 (如图 18(a, b))^[67]. 内部电势 (V_{int}) 的不同代表了能够指示声音的定位, 即声音来源的方向角度. 如图 18 (c-f) 所示, 当一个音频信号触发左右前神经元时, 内部电势的差值 ($\Delta V_{\text{int}} = V_{\text{int}1} - V_{\text{int}2}$, 其中 $V_{\text{int}1}$ 为左耳信号引起的电势变化, $V_{\text{int}2}$ 为右耳信号引起的电势变化) 大于零时, 右耳声音先到达, 表明声源在接受者的右侧; 反之, 声源在接受者左侧. 该研究认为忆阻器脉冲时序/频率依赖特性使其能够进行时空模式学习.

4.3 逻辑运算

忆阻器独特的阻变特性使其在逻辑运算领域有着重要的应用. 通过忆阻器在高低阻态之间的转

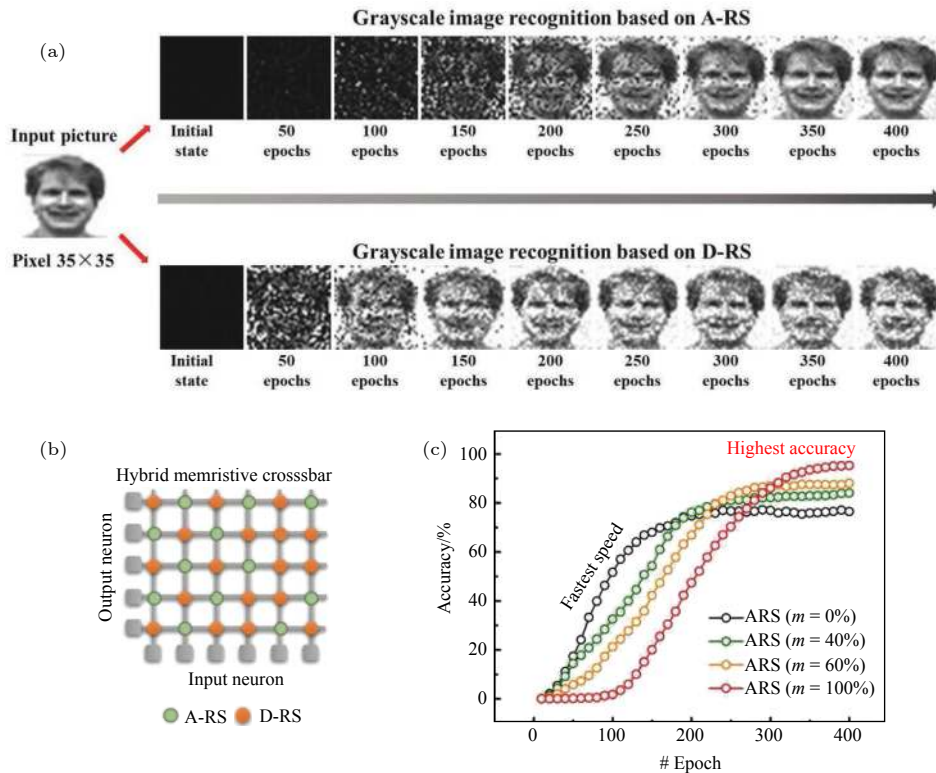


图 17 (a) 分别基于数字型和模拟型行为的图像演变过程; (b) 由数字型和模拟型忆阻器构成的混合人工神经网络; (c) 人工神经网络中数字型比例对图像识别准确性的影响^[63]

Fig. 17. (a) Evolution of images during the learning process for the initial, intermediate, and final states based on Digital resistive switching (D-RS) and analog resistive switching (A-RS) behaviors, respectively. (b) hybrid ANN composed of A-RS memristors and D-RS memristors. (c) accuracy as a function of number of epochs for the hybrid ANN at four different A-RS proportions^[63].

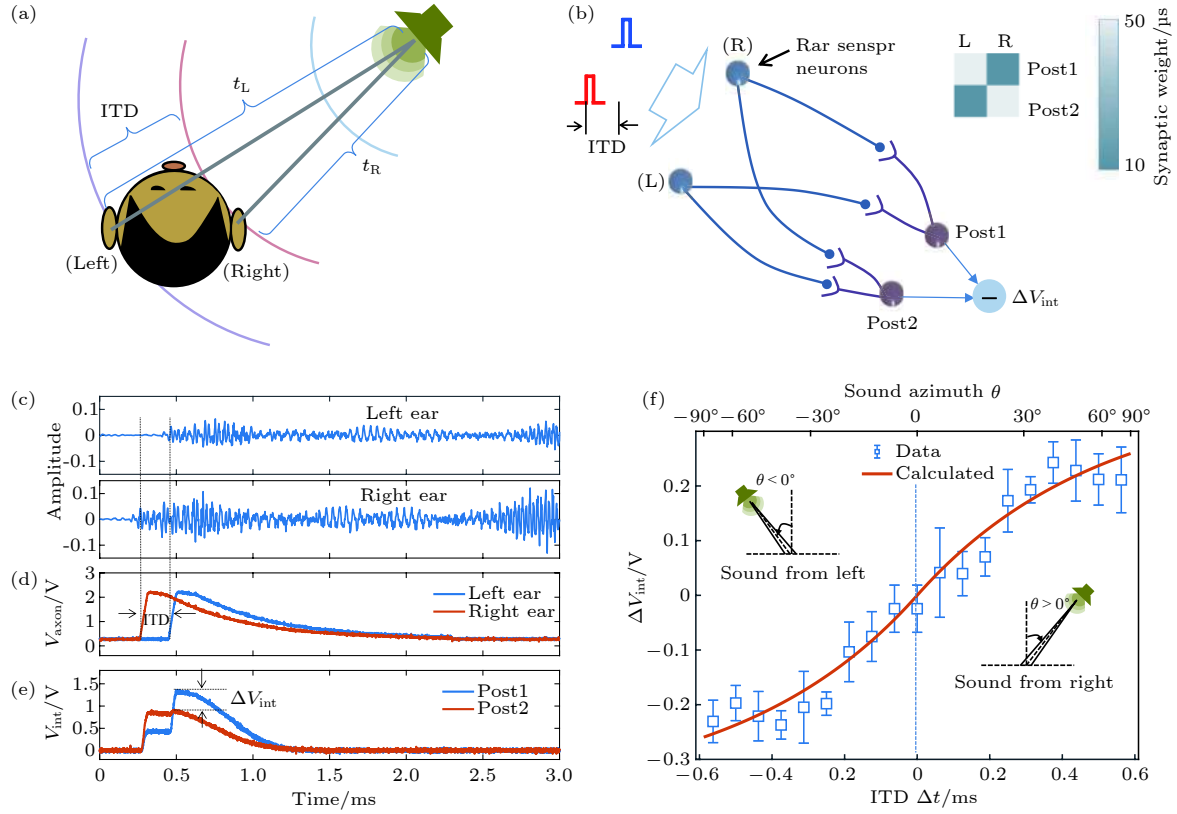


图 18 基于时空处理的声定位 (a) 双耳效应示意图; (b) 2×2 神经网络通过双耳时差进行声音定位; (c) 实验用到的左右耳声音波形; (d) 对应突触前神经元的轴突电位; (e) 不同时差信号引起的突触后神经元电位; (f) 不同声音方位下突触后神经元电位的测量和计算结果^[67]

Fig. 18. Sound localization based on space-time processing. (a) Schematic illustration of binaural effect. (b) schematic structure of a 2×2 SNN to detect the sound direction from the ITD. (c) experimental sound waveforms of left and right ears, (d) corresponding axon potential of the two PREs, and (e) vint for the two POSTs with their corresponding difference. (f) measured and calculated V_{int} as a function of sound azimuth revealing analog information about the sound propagation direction^[67].

换, 能够实现逻辑运算^[68–71]. 2010 年, Stanley Williams 研究组基于 Pt/TiO₂/Pt 忆阻器实现了状态逻辑运算^[8]. 如图 19(a) 所示为交叉结构的忆阻器电路, 基于该电路物理实现了蕴含 (IMP) 逻辑 (如图 19(b) 所示), 并替代传统的晶体管实现了与非门 (NAND) 逻辑运算 (图 19(c)), 同时逻辑状态以电阻态的形式非易失地存储在忆阻器中. 进一步, 将 IMP 逻辑与 FALSE 逻辑构成一组完备集, 基于该完备集能够进行任意的布尔函数逻辑运算.

此后, 基于氧化物忆阻器被应用于实现复杂和高阶逻辑功能. 传统的冯诺依曼计算体系中逻辑电路的输入和输出是高低电平. 由于高低电平逻辑状态易失, 即断电无法保存, 需要额外的存储器进行数据的记忆. 而基于忆阻器的逻辑电路中输入和输出是高低阻态, 能够在数据存储的位置进行逻辑运算, 实现了计算与存储的融合. 这样的融合能够有效降低信息处理的功耗, 提高信息处理的效率.

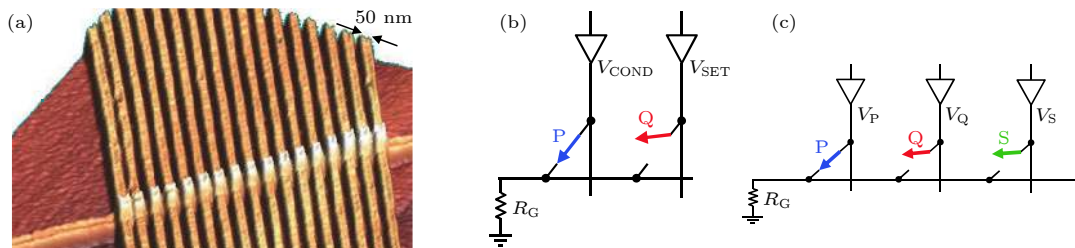


图 19 (a) 实现逻辑电路的交叉阵列; (b) IMP 逻辑运算电路; (c) NAND 逻辑运算电路^[8]

Fig. 19. (a) The memristors crossbar for logical circuit. (b) IMP logical circuit. (c) NAND logical circuit^[8].

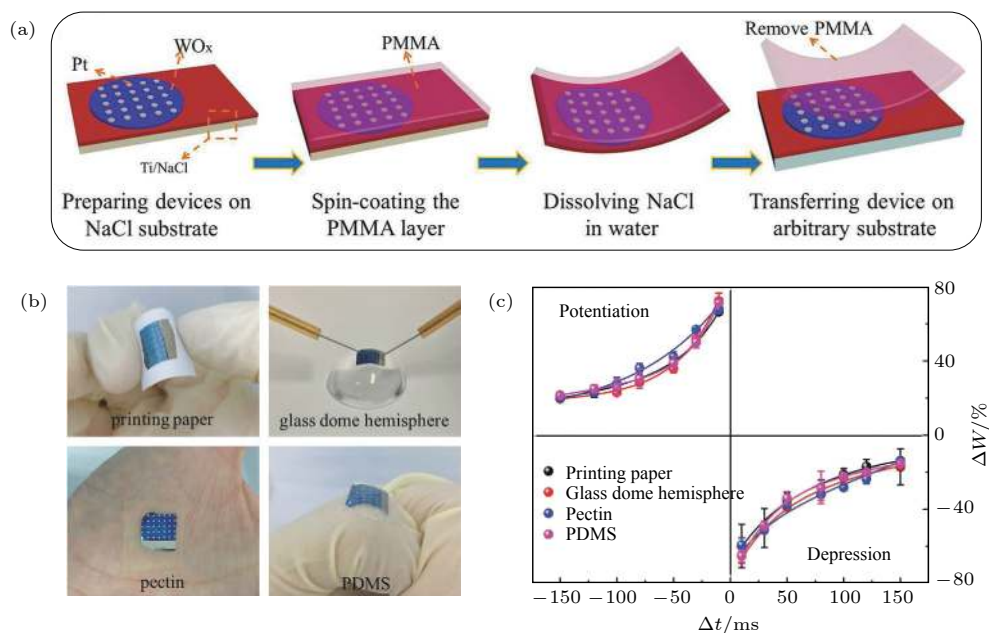


图 20 (a) 利用水溶方法制备可转移的 Pt/WO_x/Ti 忆阻神经突触器件示意图; (b) 转移至打印纸、3D 玻璃半球、果胶和 PDMS 衬底上的器件实物图; (c) 转移至不同衬底上的忆阻器件 STDP 学习功能^[73]

Fig. 20. (a) Schematic diagrams of the fabrication process for the transferable Pt/WO_x/Ti synaptic devices using water-dissolution method. (b) the pictures of devices that are transferred on flexible printing paper, glass dome hemisphere with 3D surface, pectin and PDMS substrate. (c) the obtained STDP behaviors of the devices on different substrates^[73].

4.4 柔性可穿戴

近年来, 柔性电子吸引着研究人员的兴趣, 而开发柔性电子突触器件有助于在未来实现可穿戴计算机、可植入芯片和人工皮肤等应用. 为了使忆阻器件具备延展、可拉伸、和生物兼容等特点, 需要将其制备在一些非传统的衬底上, 如 PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 和 PDMS (聚二甲基硅氧烷) 等. 然而, 氧化物材料由于需要高温处理, 因而限制了氧化物基忆阻神经突触在柔性可穿戴领域的发展. 为了解决以上问题, 河北大学 Yan 研究组采用柔软的云母作为衬底, 制备出了具有柔性的 TiN/Zr_{0.5}Hf_{0.5}O₂/InGaZnO 忆阻突触器件^[72]. 为构筑柔性可转移的氧化物基忆阻神经突触, 一个具有普适性水溶 NaCl 方法被提出: 如图 20(a) 所示, 将 Pt/WO_x/Ti 忆阻器件制备在表面抛光 NaCl 衬底上, 由于 NaCl 衬底的高耐热性, 忆阻器件的制备不会损坏衬底^[73]. 利用水溶解 NaCl 衬底之后, 自支撑的忆阻器件可以转移到不同的衬底上. 图 20(b) 给出了分别转移至打印纸、3D 玻璃半球、果胶和 PDMS 衬底上的器件实物图, 器件展现出柔性、随形可贴附和生物兼容性等应用潜力. 更重要地是, 转移至以上四种衬底的器件, 依然能够模拟神经突

触 STDP 学习功能 (如图 20(c) 所示), 器件在转移过程中并没有被破坏.

4.5 光电忆阻神经突触

发展新型的光电耦合忆阻器有望突破基于传统 CMOS 工艺的图形处理器 (GPU) 在容量、集成度、速度等方面的技术瓶颈, 实现新一代集探测、存储与处理于一体的图像处理器. 中科院半导体所 Shen 研究组和香港理工大学 Cai 研究组, 分别提出了基于 Al₂O₃ 和 MoO_x 材料的忆阻器, 与光探测器相结合, 实现了模拟人工视觉系统的图像信息探测/存储功能^[74,75]. 韩国成均馆大学 Kim 研究组基于 InGaZnO 薄膜的忆阻器, 利用光刺激代替电刺激, 实现了光电混合调制的忆阻神经突触^[76]. 中科院宁波物理所 Li 研究组基于 ITO/Nb:SrTiO₃ 异质结, 构筑了人工光电神经突触, 模拟了视觉感知系统对外部环境光学信号的自适应检测、处理和记忆^[77]. 如图 21(a) 所示, ITO/Nb:SrTiO₃ 肖特基结电阻能够被光信号调制: 在光照下, 氧空位中捕获的电子被释放, 留下一些带正电荷的空位, 降低/缩窄肖特基势垒高度/宽度, 增加电子的隧穿几率, 进而降低肖特基结电阻. 进一步地, 利用光脉冲代替电脉冲, 成功模拟了神经突触的短时可塑性 (双

脉冲易化, 如图 21(b, c)), 经验式学习及人类视觉短时记忆向长时记忆转变功能, 为光电神经突触模拟视觉神经提供了可能。

人类视觉系统是一个复杂的神经网络, 因而模拟视觉系统则需要多个忆阻神经突触的联合。为了

实现图像的感知和记忆, Li 研究组构建了九个 ITO/Nb:SrTiO₃ 异质结人工光电神经突触, 来记忆像素为 3×3 的图像^[77]。如图 22 所示, 该突触网络能够感知不同光波长和强度的刺激: 图 (a) 显示了对用波长编码输入图像的感知和记忆过程, 通

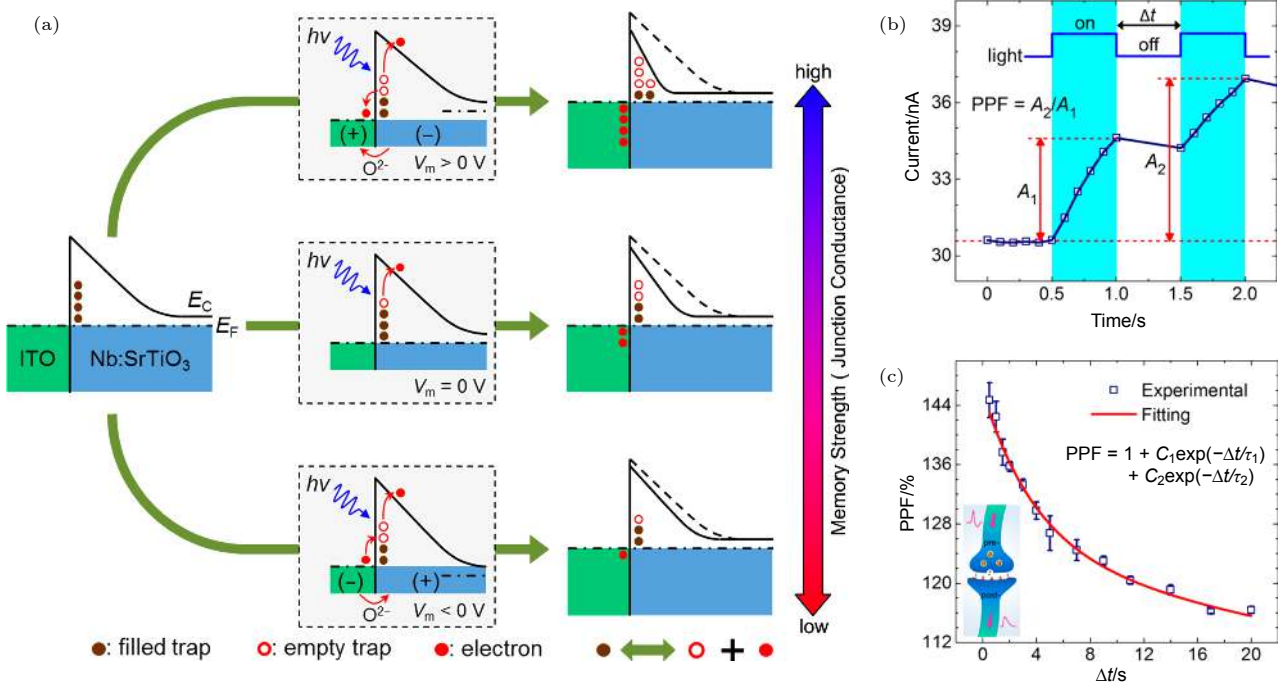


图 21 (a) 光激励下 ITO/Nb:SrTiO₃ 基光电神经突触器件运行机理示意图; (b) 在光脉冲对下异质结的典型光响应特性; (c) 对脉冲易化度随脉冲间隔变化规律^[77]

Fig. 21. (a) Photoresponsive characteristics of the ITO/Nb:SrTiO₃ heterojunction artificial optoelectronic synapse under pulsed light stimuli. (b) photoresponsive characteristic of the heterojunction under a light pulse pair. (c) the variation of PPF index with the interval of light pulse pairs^[77].

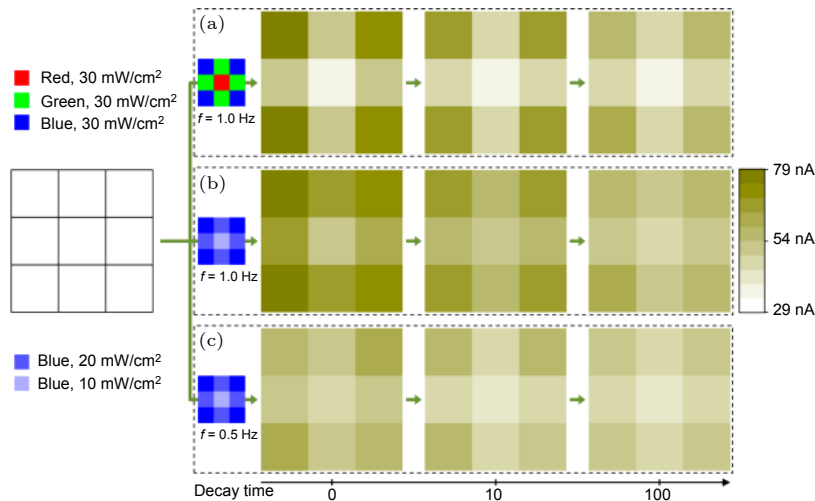


图 22 基于 ITO/Nb:SrTiO₃ 异质结人工光电神经突触模拟视觉神经系统 (a) 用波长编码输入图像的感知和记忆过程. (b) 用强度编码输入图像的感知和记忆过程. (c) 低频率刺激下的图像感知和记忆过程^[77]

Fig. 22. Mimicry of human visual memory using the ITO/Nb:SrTiO₃ heterojunction artificial optoelectronic synapse. (a) The detection and memory process of image encoded by light wavelength. (b) the detection and memory process of image encoded by light intensity. (c) the detection and memory process of image with low stimulating frequency.

过测量经过光信号刺激后的突触后电流, 该突触网络很好的识别出了输入图像, 且识别的图像能够长时间被记忆; 图 (b) 则证实了利用强度编码输入图像的感知和记忆过程, 而图像的识别和刺激的频率有关, 频率越小, 学习和记忆的效果越弱 (图 (c)). 此外该研究组发现, 外加电场能调控异质结的光响应效率, 正、负电压分别引起增强和抑制效果. 基于此, 将光和电分别作为激励和调制信号, 实现了兴趣等因素调制的人类视觉记忆功能模拟.

5 结论与展望

忆阻器作为第四种无源电子元件, 具有阻值可随流经电荷而发生动态变化的特性, 和人脑中的突触具有高度相似性. 基于氧化物基忆阻器能够实现突触的学习和记忆行为: 包括非线性传输、长/短时可塑性、经验式学习和联合式学习均能用本文综述的氧化物忆阻神经突触来模拟. 未来忆阻器有望将其应用在模式识别、声音定位、柔性可穿戴、逻辑运算和光电神经突触中, 为实现神经形态计算系统提供了基础. 尽管目前氧化物基忆阻器经过了近十年的发展, 展现出了模拟神经突触的潜力. 但是仍有诸多问题有待进一步解决:

(1) 2016 年阿尔法狗采用了 1202 个 CPU 和 176 个 GPU 来模拟人脑的分析判断功能, 功率仍高达 10^5 W (按 CPU/GPU 每个 100W/200W 计算), 而人脑功率仅为 10—20 W^[78]. 虽然目前单一忆阻器的功耗能够维持在几十飞焦, 但当集成多个忆阻神经突触时, 高能耗问题依然有待解决. 随着后摩尔时代的到来, 发展具有超低功耗 (亚飞焦级) 的忆阻神经突触器件是首要目标.

(2) 传统的“冯·诺依曼”架构中处理器与存储器之间数据频繁的传输会带来高能耗和低效率, 因此目前计算机领域希望探索出不同于“冯·诺依曼”构架下的计算、存储及处理新方法. 忆阻器由于具备整合存储和处理的特性, 为发展非冯计算架构提供了基础. 但是目前, 忆阻突触仿生研究大多针对单一神经突触的模拟, 实现大规模神经突触联合, 模拟复杂神经功能的研究有限. 因此发展忆阻器大规模互联与集成的方法是未来忆阻神经突触器件走向应用的基础.

(3) 拓展新型突触认知功能模拟将会极大促进忆阻器在人工智能领域的发展. 比如, 生物领域发

展了一种新兴的光遗传学技术: 在不同波长的光照刺激下, 光敏离子通道分别对阳离子 (Na^+ 、 H^+ 、 K^+) 或者阴离子 (Cl^-) 的通过产生选择性, 实现对细胞基因表达或大脑功能的调控^[79–81]. 因此发展光信号调控的人工神经突触, 模拟生物中的光遗传学技术, 有助于提升神经突触模拟的可调性及准确性. 综上所述, 随着科学技术的发展, 一些问题和挑战能被克服, 氧化物基忆阻器在神经突触仿生领域的一定会取得更大突破, 并会推动相关领域的快速发展.

参考文献

- [1] Chua L 1971 *IEEE Trans. Circuit Theory* **18** 507
- [2] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nature* **453** 80
- [3] Torrezan A C, Strachan J P, Medeiros-Ribeiro G, Williams R S 2011 *Nanotechnology* **22** 485203
- [4] Choi B J, Torrezan A C, Norris K J, Miao F, Strachan J P, Zhang M X, Ohlberg D A, Kobayashi N P, Yang J J, Williams R S 2013 *Nano Lett.* **13** 3213
- [5] Lee M J, Lee C B, Lee D, Lee S R, Chang M, Hur J H, Kim Y B, Kim C J, Seo D H, Seo S 2011 *Nat. Mater.* **10** 625
- [6] Shi K, Xu H, Wang Z, Zhao X, Liu W, Ma J, Liu Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 223505
- [7] Govoreanu B, Kar G, Chen Y, Paraschiv V, Kubicek S, Fantini A, Radu I, Goux L, Clima S, Degraeve R 2011 *International Electron Devices Meeting (IEDM)* p31.6.1
- [8] Borghetti J, Snider G S, Kuekes P J, Yang J J, Stewart D R, Williams R S 2010 *Nature* **464** 873
- [9] Jo S H, Chang T, Ebong I, Bhadviya B B, Mazumder P, Lu W 2010 *Nano Lett.* **10** 1297
- [10] Ohno T, Hasegawa T, Tsuruoka T, Terabe K, Gimzewski J K, Aono M 2011 *Nat. Mater.* **10** 591
- [11] Hu S, Liu Y, Liu Z, Chen T, Wang J, Yu Q, Deng L, Yin Y, Hosaka S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7522
- [12] Prezioso M, Merrih-Bayat F, Hoskins B, Adam G C, Likharev K K, Strukov D B 2015 *Nature* **521** 61
- [13] Kim S, Du C, Sheridan P, Ma W, Choi S, Lu W D 2015 *Nano Lett.* **15** 2203
- [14] Liu C, Chen H, Hou X, Zhang H, Han J, Jiang Y G, Zeng X, Zhang D W, Zhou P 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 662
- [15] Wang M, Cai S, Pan C, Wang C, Lian X, Zhuo Y, Xu K, Cao T, Pan X, Wang B 2018 *Nat. Electron.* **1** 130
- [16] Wang S, Zhang D W, Zhou P 2019 *Sci. Bull.* **64** 1056
- [17] Vontobel P O, Robinett W, Kuekes P J, Stewart D R, Straznicky J, Williams R S 2009 *Nanotechnology* **20** 425204
- [18] Kim S, Choi Y K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 223508
- [19] Chang T, Jo S H, Lu W 2011 *ACS Nano* **5** 7669
- [20] Yang Y C, Pan F, Liu Q, Liu M, Zeng F 2009 *Nano Lett.* **9** 1636
- [21] Yang Y, Gao P, Li L, Pan X, Tappertzhofen S, Choi S, Waser R, Valov I, Lu W D 2014 *Nat. Commun.* **5** 4232
- [22] Chen J Y, Hsin C L, Huang C W, Chiu C H, Huang Y T, Lin S J, Wu W W, Chen L J 2013 *Nano Lett.* **13** 3671
- [23] Cooper D, Baeumer C, Bernier N, Marchewka A, La Torre C, Dunin - Borkowski R E, Menzel S, Waser R, Dittmann R

- 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700212
- [24] Gao P, Wang Z, Fu W, Liao Z, Liu K, Wang W, Bai X, Wang E 2010 *Micron* **41** 301
- [25] Kwon D H, Kim K M, Jang J H, Jeon J M, Lee M H, Kim G H, Li X S, Park G S, Lee B, Han S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 148
- [26] Yang J J, Pickett M D, Li X, Ohlberg D A, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 429
- [27] Wang Z Q, Xu H Y, Li X H, Yu H, Liu Y C, Zhu X J 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2759
- [28] Yang R, Terabe K, Liu G, Tsuruoka T, Hasegawa T, Gimzewski J K, Aono M 2012 *ACS Nano* **6** 9515
- [29] Yang R, Huang H M, Hong Q H, Yin X B, Tan Z H, Shi T, Zhou Y X, Miao X S, Wang X P, Mi S B 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1704455
- [30] Nian Y, Strozier J, Wu N, Chen X, Ignatiev A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 146403
- [31] Du C, Ma W, Chang T, Sheridan P, Lu W D 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 4290
- [32] Dan Y, Poo M M 2004 *Neuron* **44** 23
- [33] Zhang Z, Li T, Wu Y, Jia Y, Tan C, Xu X, Wang G, Lv J, Zhang W, He Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805769
- [34] Kim M K, Lee J S 2018 *ACS Nano* **12** 1680
- [35] Atluri P P, Regehr W G 1996 *J. Neurosci.* **16** 5661
- [36] Abbott L F, Nelson S B 2000 *Nat. Neurosci.* **3** 1178
- [37] Debanne D, Inglebert Y, Russier M 2019 *Curr. Opin. Neurobiol.* **54** 73
- [38] Yan X, Zhao J, Liu S, Zhou Z, Liu Q, Chen J, Liu X Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705320
- [39] Wang Z, Yin M, Zhang T, Cai Y, Wang Y, Yang Y, Huang R 2016 *Nanoscale* **8** 14015
- [40] Covi E, Brivio S, Serb A, Prodromakis T, Fanciulli M, Spiga S 2016 *IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)* p393
- [41] Zhang L I, Tao H W, Holt C E, Harris W A, Poo M M 1998 *Nature* **395** 37–44
- [42] Todd J J, Marois R 2004 *Nature* **428** 751
- [43] Peterson L R 1966 *Sci. Am.* **215** 90
- [44] Jonides J, Lewis R L, Nee D E, Lustig C A, Berman M G, Moore K S 2008 *Annu. Rev. Psychol.* **59** 193
- [45] Abel T, Nguyen P V, Barad M, Deuel T A, Kandel E R, Bourthouladze R 1997 *Cell* **88** 615
- [46] Bliss T V, Collingridge G L 1993 *Nature* **361** 31
- [47] Li Y, Chu J, Duan W, Cai G, Fan X, Wang X, Wang G, Pei Y 2018 *ACS appl. Mater. Inter.* **10** 24598
- [48] Dongale T, Mullani N, Patil V, Tikke R, Pawar P, Mohite S, Teli A, Bagade A, Pawar K, Khot K 2018 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18** 7758
- [49] Jiang R, Ma P, Han Z, Du X 2017 *Sci. Rep.* **7** 9354
- [50] Ebbinghaus H 2013 *Annals of neurosciences* **20** 155
- [51] Byrne J H, Hawkins R D 2015 *C. S. H. Perspect. Biology* **7** a021675
- [52] Cohen T E, Kaplan S W, Kandel E R, Hawkins R D 1997 *J. Neurosci.* **17** 2886
- [53] Hawkins R D, Byrne J H 2015 *C. S. H. Perspect. Biology* **7** a021709
- [54] Yang X, Fang Y, Yu Z, Wang Z, Zhang T, Yin M, Lin M, Yang Y, Cai Y, Huang R 2016 *Nanoscale* **8** 18897
- [55] Ziegler M, Soni R, Patelczyk T, Ignatov M, Bartsch T, Meuffels P, Kohlstedt H 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2744
- [56] Crow T 2004 *Learn. Memory* **11** 229
- [57] Hu S, Liu Y, Liu Z, Chen T, Yu Q, Deng L, Yin Y, Hosaka S 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 214502
- [58] Tan Z H, Yin X B, Yang R, Mi S B, Jia C L, Guo X 2017 *Sci. Rep.* **7** 713
- [59] Yu S, Gao B, Fang Z, Yu H, Kang J, Wong H S P 2012 *International Electron Devices Meeting (IEDM)* p10.4.1
- [60] Gao B, Bi Y, Chen H Y, Liu R, Huang P, Chen B, Liu L, Liu X, Yu S, Wong H S P 2014 *ACS Nano* **8** 6998
- [61] Kim S, Choi B, Lim M, Yoon J, Lee J, Kim H D, Choi S J 2017 *ACS Nano* **11** 2814
- [62] Wang Z, Ambrogio S, Balatti S, Ielmini D 2015 *Front. Neurosci.* **8** 438
- [63] Lin Y, Wang C, Ren Y, Wang Z, Xu H, Zhao X, Ma J, Liu Y 2019 *Small Methods* 1900160
- [64] Grothe B, Pecka M, McAlpine D 2010 *Physiol. Rev.* **90** 983
- [65] Middlebrooks J C, Green D M 1991 *Annu. Rev. Psychol.* **42** 135
- [66] Hofman P M, Van Riswick J G, Van Opstal A J 1998 *Nat. Neurosci.* **1** 417
- [67] Wang W, Pedretti G, Milo V, Carboni R, Calderoni A, Ramaswamy N, Spinelli A S, Ielmini D 2018 *Sci. Adv.* **4** eaat4752
- [68] Zhu X, Yang X, Wu C, Xiao N, Wu J, Yi X 2013 *IEEE Trans. Circuits Syst. II: Exp. Briefs* **60** 682
- [69] Kvatinisky S, Satat G, Wald N, Friedman E G, Kolodny A, Weiser U C 2013 *IEEE Trans. Very Large Scale Integr. (VLSI) Syst.* **22** 2054
- [70] Kvatinisky S, Kolodny A, Weiser U C, Friedman E G 2011 *IEEE 29th International Conference on Computer Design (ICCD)*, p142
- [71] Lehtonen E, Laiho M 2009 *IEEE/ACM International Symposium on Nanoscale Architectures* p33
- [72] Yan X, Zhou Z, Zhao J, Liu Q, Wang H, Yuan G, Chen J 2018 *Nano Res.* **11** 1183
- [73] Lin Y, Zeng T, Xu H, Wang Z, Zhao X, Liu W, Ma J, Liu Y 2018 *Adv. Electron. Mater.* **4** 1800373
- [74] Chen S, Lou Z, Chen D, Shen G 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705400
- [75] Zhou F, Zhou Z, Chen J, Choy T H, Wang J, Zhang N, Lin Z, Yu S, Kang J, Wong H S P 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 776
- [76] Lee M, Lee W, Choi S, Jo J W, Kim J, Park S K, Kim Y H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700951
- [77] Gao S, Liu G, Yang H, Hu C, Chen Q, Gong G, Xue W, Yi X, Shang J, Li R W 2019 *ACS Nano* **13** 2634
- [78] Takeno Y 2016 *ECS Transactions* **75** 3
- [79] Deisseroth K 2011 *Nat. Methods* **8** 26
- [80] Yizhar O, Fenno L E, Davidson T J, Mogri M, Deisseroth K 2011 *Neuron* **71** 9
- [81] Pastrana E 2010 *Nat. Methods* **8** 24

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

Oxide-based memristive neuromorphic synaptic devices

Liu Yi-Chun[†] Lin Ya Wang Zhong-Qiang Xu Hai-Yang

(Key Laboratory for UV Light-Emitting Materials and Technology, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

(Received 15 August 2019; revised manuscript received 19 August 2019)

Abstract

Memristors are considered to be the potential candidate for simulating synapses due to their high density, low power consumption and continuously adjustable resistance. Metal oxide is an ideal choice for fabricating memristive devices with high performance due to its advantages of oxygen migration, easy adjustment of components and compatibility with traditional CMOS. In this review paper, the memristive behaviors and operation mechanism of oxide-based memristors including digital-type memristors and analog-type memristors are first introduced. We mainly summarize the cognitive functions simulated by analog-type memristive synapse, including nonlinear-transmission characteristic, synaptic plasticity, learning experience, and non-associative/associative learning. Then, the potential applications of memristive synapse in pattern recognition, sound localization, logic operation, flexibility/transferability and optoelectronic memristive synapse are introduced. Finally, we provide an outlook of the future possible studies of oxide-based memristive synapse in the relevant fields.

Keywords: oxide, memristor, memristive mechanism, synaptic emulation

PACS: 85.35.-p, 73.40.Rw, 85.25.Hv, 84.32.-y

DOI: 10.7498/aps.68.20191262

[†] Corresponding author. E-mail: yeliu@nenu.edu.cn

半导体黄光发光二极管新材料新器件新设备

江凤益 刘军林 张建立 徐龙权 丁杰 王光绪 全知觉 吴小明 赵鹏 刘苾雨 李丹 王小兰 郑畅达 潘拴 方芳 莫春兰

Semiconductor yellow light-emitting diodes

Jiang Feng-Yi Liu Jun-Lin Zhang Jian-Li Xu Long-Quan Ding Jie Wang Guang-Xu Quan Zhi-Jue
Wu Xiao-Ming Zhao Peng Liu Bi-Yu Li Dan Wang Xiao-Lan Zheng Chang-Da Pan Shuan
Fang Fang Mo Chun-Lan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 168503 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191044

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191044>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有机添加剂在金属卤化钙钛矿发光二极管中的应用

Applications of organic additives in metal halide perovskite light-emitting diodes

物理学报. 2019, 68(15): 158505 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190307>

InGaN/GaN超晶格厚度对Si衬底GaN基蓝光发光二极管光电性能的影响

Influences of InGaN/GaN superlattice thickness on the electronic and optical properties of GaN based blue light-emitting diodes grown on Si substrates

物理学报. 2016, 65(7): 077801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.077801>

蓝光钙钛矿发光二极管: 机遇与挑战

Blue perovskite light-emitting diodes: opportunities and challenges

物理学报. 2019, 68(15): 158503 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190745>

非周期微纳结构增强有机发光二极管光耦合输出的研究进展

Research progress of light out-coupling in organic light-emitting diodes with non-period micro/nanostructures

物理学报. 2018, 67(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181209>

利用发光层梯度掺杂改善顶发射白光有机发光二极管光谱的稳定性

Improvement of the color-stability in top-emitting white organic light-emitting diodes by utilizing step-doping in emission layers

物理学报. 2015, 64(9): 097801 <https://doi.org/10.7498/aps.64.097801>

InGaN/GaN多量子阱结构发光二极管发光机理转变的低频电流噪声表征

Research on emission transition mechanisms of InGaN/GaN multiple quantum well light-emitting diodes using low-frequency current noise

物理学报. 2015, 64(5): 050701 <https://doi.org/10.7498/aps.64.050701>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

半导体黄光发光二极管新材料新器件新设备

江风益[†] 刘军林 张建立 徐龙权 丁杰 王光绪 全知觉 吴小明 赵鹏
刘蕊雨 李丹 王小兰 郑畅达 潘拴 方芳 莫春兰

(南昌大学, 国家硅基 LED 工程技术研究中心, 南昌 330096)

(2019 年 7 月 8 日收到; 2019 年 8 月 15 日收到修改稿)

在可见光范围内, 半导体发光二极管 (LED) 发展很不平衡, 黄光 LED 光效 (光功率效率) 长期远低于其他颜色光效. 本文基于 GaN/Si 体系, 从材料生长、芯片制造、器件物理和专用装备等方面进行了系统研究, 解决了外延膜龟裂、位错过多、量子阱应力过大、InGaN 黄光阱材料相分离、空穴浓度不足、阱材料生长温度过低、衬底吸光、电极挡光等问题, 率先实现了高光效黄光 LED 关键性突破. 所研制的黄光 LED 器件, 在 20 A/cm^2 驱动下波长 565 nm 黄光 LED 光效达 26.7% , 对应 164 lm/W ; 在 1 A/cm^2 驱动下波长 577 nm 黄光 LED 光效达 42.8% , 对应 248 lm/W . 基于高光效黄光 LED, 开发了无荧光粉、多基色 LED 照明新光源, 实现了纯 LED 照明光源在路灯、氛围灯等方面应用.

关键词: Si, InGaN, 黄光 LED, 金属有机物化学气相沉积**PACS:** 85.60.-q, 85.60.Jb, 81.15.Gh**DOI:** 10.7498/aps.68.20191044

1 引言

历经 57 年发展, 半导体发光二极管 (LED) 红橙黄绿青蓝紫七彩光均研制成功, 并实现了产业化, 为人类提供了色彩缤纷的视觉盛宴和高效节能半导体光源, 被广泛应用于照明、显示、背光、医疗、农业、通信等领域. 对红、黄、蓝光 LED 和金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 生长方法做出开创性贡献的 Holonyak 等七位专家, 先后获得美国总统技术发明奖和诺贝尔物理学奖.

七彩 LED 光功率效率 (简称光效) 发展很不平衡, 其中在人眼对光最敏感的绿黄光区域的光效长期远低于蓝/紫光和红光, 这一现象被称为“绿/黄鸿沟”, 致使高效白光 LED 照明不得不通过蓝光激发荧光粉来实现. 这种“电-光-光”转换技术方案是目前 LED 照明的主流技术, 为节能减排发挥了

重要作用. 但荧光粉在光光转换过程中存在热损耗大、光响应很慢、光品质与流明效率难以兼顾, 在一定程度上制约了 LED 向高质量照明和高速可见光通信等方向的快速发展. 红光 LED 的发明人 Holonyak 教授曾在 2012 年指出: “LED 仍处于婴儿期, 因为没有人能把黄光做好...”.

关于黄光 LED 的研究, 最早可追溯到 1965 年, 美国贝尔实验室的 Thomas 和 Hopfield^[1] 首次在掺氮的磷化镓中观察到黄光光致发光; 1971 年, 美国孟山都公司的 Craford 使用气相外延 (VPE) 技术, 在 GaAs 衬底上制备了首只掺氮的磷砷化镓 PN 结黄光 LED 器件, 波长为 570 nm , 20 A/cm^2 电流密度下光效为 0.01% 左右^[2]; 1990 年, 美国 HP 公司使用 MOCVD 技术, 在 GaAs 衬底上生长了铝镓铟磷双异质结黄光 LED, 波长为 574 nm , 30 A/cm^2 电流密度下光效达到 0.5% ^[3]; 1994 年, HP 公司将 AlGaInP 黄光 LED 外延材料从吸光

[†] 通信作者. E-mail: jiangfengyi@ncu.edu.cn

的 GaAs 衬底上转移到透光性较好的 GaP 基板上, 波长为 571 nm, 44 A/cm² 电流密度下光效提升到 1.3% [4,5]; 2008 年, 诺奖得主 Nakamura 所在的 UCSB 研究组, 使用 MOCVD 技术在半极性 GaN 衬底上生长了 InGaN 单阱黄光 LED, 波长为 562 nm, 7 A/cm² 电流密度下外量子效率达到 13.4% [6], 但电压较高, 光效仅为 5.5%; 2013 年, 日本东芝公司使用 MOCVD 技术, 在蓝宝石衬底上生长了 InGaN 黄光 LED, 波长为 559 nm, 9.5 A/cm² 电流密度下外量子效率达到 18.7% [7], 同样因电压过高, 光效仅为 9.6%.

无论是 AlGaInP 还是 InGaN 材料体系, 在黄光波段的表现长期差强人意. 对于 AlGaInP 材料, 在红光波段光效很高, 但随着波长变短到黄光波段 (570 nm 附近), 其能带会由直接带隙转变为间接带隙 [8], 导致光效急剧下降, 这属于物理瓶颈, 难以克服. 而对于直接带隙 InGaN 材料体系, 最大的问题在于难以生长高质量的 InGaN 量子阱材料, 属于技术瓶颈, 可望通过材料结构、生长方法、工艺技术和设备设计等方面的创新获得突破. 图 1 给出了黄光 LED 光效过去 53 年的发展进程, 其中最新进展是本文作者使用自制的 MOCVD 设备, 在硅衬底上生长 InGaN 基 LED 所取得的突破, 从而结束了长期缺乏高光效黄光 LED 的局面.

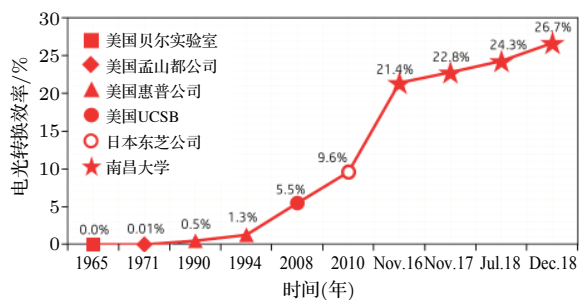


图 1 黄光 LED 光效发展历程

Fig. 1. The efficiency development progress of yellow LEDs.

2 InGaN 基黄光 LED 光效提升研究

InGaN 基黄光 LED 量子阱中的 In 组分高达 30%—35%, 远超过蓝光量子阱中约 15% 的 In 组分. 高 In 组分会带来诸多问题: 一方面, 高 In 组分 InGaN 需要低生长温度, 外延层表面原子的迁移能力随之变差, 导致外延层表面粗糙, 造成阱垒界面模糊、量子阱厚度不一以及 In 组分分布不均

匀; 同时, 氮气的裂解能力会随着生长温度的降低而下降, 导致 InGaN 黄光量子阱材料氮空位增多; 另一方面, InN 与 GaN 的互溶性较低 [9], 仅为 6%, 外延生长 In 组分高达 30% 的黄光量子阱时, 通常会出现 In 偏析, 即相分离; 此外, GaN 材料的一些固有特性, 如强极化、低空穴浓度也对黄光 LED 光效提升带来很大困难; 在硅衬底上生长 InGaN 黄光 LED, 还面临着外延膜龟裂、高位错密度等问题. 由此可见, InGaN 基黄光 LED 光效长期低下的原因是多方面因素综合作用的结果, 很难简单地通过某个单元技术的突破而实现整体器件光效大幅提升.

2.1 黄光 LED 材料结构

图 2(a) 为本团队设计的 GaN/Si 基 LED 材料结构示意图, 衬底是网格化图形 Si(111), 厚度 1 mm. 为了防止 Si, Ga 互溶, 首先在 Si 衬底上生长一层 100 nm 厚的 AlN 缓冲层; 然后利用 GaN 与 AlN 之间的晶格失配在 AlN 上生长三维岛状 GaN, 再改变生长条件形成 GaN 侧向外延将岛合并成平面, 降低外延层位错密度. 随后生长较低位错密度的 n-GaN 主层, 起载流子输运和扩展作用. 为了降低 InGaN 黄光量子阱所受压应力和提高阱材料质量, 在 n-GaN 与有源层量子阱之间生长了三段 In 组分逐步提升的 5 nm-In_xGa_{1-x}N/2 nm-GaN 超晶格结构作为应力准备层; 接着生长了 8 个周期的 2.5 nm-In_{0.3}Ga_{0.7}N/13.5 nm-GaN 多量子阱. 在应力准备层与多量子阱层中, 沿着位错线会生成六角锥状的空洞, 即 V 坑. 多量子阱之后生长 10 nm-Al_{0.2}Ga_{0.8}N 作为电子阻挡层 (EBL), 以及 50 nm 高掺 p-GaN 作为空穴注入层, 然后将 V 坑合并填平, 再生长 180 nm 低掺 p-GaN 层作为空穴扩展输运层, 最后生长 20 nm 高掺的 p-GaN 层用于制作欧姆接触. 其 MOCVD 在线生长曲线见图 2(b), 相关外延层的厚度、组分与掺杂见二次离子质谱 (secondary ion mass spectroscopy, SIMS) 曲线 (图 7).

2.2 GaN/Si 基材料一种选区生长方法

硅衬底 GaN(GaN/Si) 基 LED 材料及器件研发工作已历时 46 年. 1973 年 IBM 申请了第一份 GaN/Si 发明专利 [10], 之后众学者一直在探索器件级材料的生长技术 [11–18]. 但由于 GaN/Si 存在巨

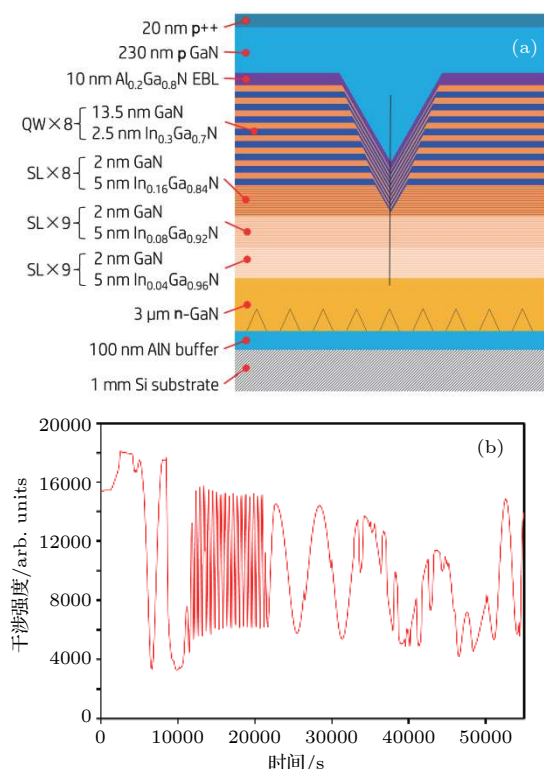


图2 GaN/Si基黄光LED (a)外延材料结构示意图;
(b)外延生长在线干涉曲线

Fig. 2. (a) Schematic structure and (b) *in-situ* interference curve of GaN based yellow LED on Si substrate.

大的热膨胀系数失配 (46%) 和晶格常数失配 (17%), 导致 GaN/Si 膜材料产生无规则裂纹和过高的位错密度, 无法用来制造实用化器件. 本团队提出并实现了 GaN/Si 材料的一种选区生长方法^[19], 把硅衬底分成尺寸与芯片相同的一个个独立单元, 化整为零, 消除了 GaN/Si 材料整片应力集中效应, 使芯片工作区无裂纹, 如图 3 所示, 即在衬底上人为制造有规则的裂纹 (即网格, 凸或凹) 以替代不规则的裂纹, 解决了因材料龟裂而无法制造芯片问题, 获得了器件级 GaN/Si 材料, 其 X 射线衍射 (XRD) 半高宽 (002)343 弧秒和 (102)520 弧秒的

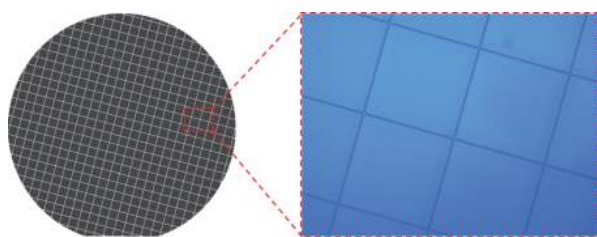


图3 GaN/Si基LED外延材料网格化选区生长方法示意图
Fig. 3. Schematic of grid patterned Si substrate with GaN film grown on it.

结果^[20], 被评价为当时最好结果^[21]. 在此基础上, 2004 年研制成功达到实用化水平的 GaN/Si 基蓝光 LED^[20]. 本方法在解决了外延膜龟裂的前提下, 不需要 Al 组分渐变、多层 AlGaIn 应力调节层, 有利于提高量子阱波长均匀性; 同时, 保持了外延膜受张应力, 提高了量子阱材料的生长温度^[22], 是生长高质量高铟组分黄光有源层的有效途径.

2.3 综合过渡层

过高的位错密度是 GaN/Si 技术面临的另一大挑战. 为了调控薄膜材料中的应力和减少位错密度, 本团队发展了综合过渡层结构及其生长技术^[23]. 首先在 Si 衬底上生长高温 AlN 缓冲层, 再在其上利用 GaN 与 AlN 晶格失配产生的压应力形成三维模式生长岛状 GaN, 然后利用无掩膜在线侧向外延将 GaN 岛合并, 降低位错密度, 最后生长 n-GaN 主层. 综合过渡层结构使 GaN/Si 材料质量提升到新高度^[24], 其 XRD(002) 和 (102) 半高宽分别减小到 325 和 342 弧秒, 位错密度降低至 $5 \times 10^8/\text{cm}^2$.

2.4 铟组分渐变超晶格应力准备层

In 组分为 30% 的 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 黄光量子阱晶格常数约为 0.3292 nm, 而 n 型 GaN 的晶格常数为 0.3189 nm, 两者失配度达 3.2%. 如果在 n 型 GaN 之上直接生长 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$, 黄光量子阱受到巨大的压应力, 会带来多方面负面影响: 首先, 压应力不利于量子阱中 In 的并入; 其次, 晶格常数变化过大会导致量子阱中直接产生新的位错; 第三, 过大压应力会导致 InGaIn 相分离^[22], 如图 4(a) 所示, 没有应力准备层、直接在 GaN 上生长 InGaIn 黄光量子阱, 荧光显微镜下观测到大量暗区, 表明该量子阱材料相分离非常严重; 此外, 过大的压电场对提升器件光效不利. 基于上述因素, 本团队在黄光多量子阱与 n 型 GaN 之间, 设计了 In 组分适中的 InGaIn/GaN 超晶格应力准备层, 将晶格从较小的 GaN 过渡到较大的高 In 组分黄光量子阱, 以缓解量子阱受到的压应力. 实验观测到, 使用 32 个周期的 5 nm-In_{0.1}Ga_{0.9}N/2 nm-GaN 超晶格作为黄光 LED 的应力准备层, 既能提高应力弛豫效果, 还能保持较高的材料质量, 如图 4(b) 所示, 插入应力准备层的黄光量子阱均匀性明显改善, 荧光显微形貌中暗区基本消失, 但仍可观察到黄、绿

光两种相.

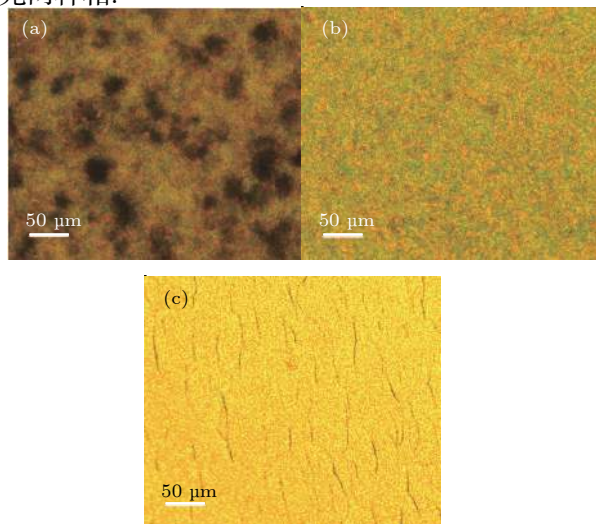


图 4 不同准备层的黄光 LED 量子阱荧光显微镜形貌 (a) 无准备层; (b) 单一 In 组分超晶格准备层; (c) 三段 In 组分逐步提升的超晶格准备层

Fig. 4. Fluorescent luminescence (FL) spectrometry of yellow LED quantum well: (a) Without prestrained layer; (b) with fixed indium content prestrained SLS layers; (c) with three steps of increased indium content prestrained SLS layers.

为了进一步释放量子阱所受压应力、改善材料质量, 本文设计了三段渐变式准备层, 将原来单一组分的 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 超晶格准备层, 在保持总厚度不变的情况下, 变为组分逐步提升的三段 $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}/\text{GaN}/\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}/\text{GaN}/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$ 超晶格准备层. 如图 4(c) 所示, 采用渐变式超晶格准备层结构的黄光量子阱, 荧光显微镜形中暗区消失, 仅观察到单一黄光相, 从而有效解决了 InGaN 黄光量子阱相分离问题.

2.5 V 形三维 PN 结

第二代半导体磷化物与砷化物发光材料对晶体质量要求非常高, 否则器件光效低; 而第三代半导体氮化物在位错密度高达 $1 \times 10^9/\text{cm}^2$ 时, 蓝光 LED 的光效仍能超过 60%, 其中的机理一直未有定论, 直到 V 坑的概念被提出 [25]. V 坑是 GaN 外延材料中沿着位错线形成的一种六棱锥状体缺陷, 因其截面形状像“V”字而得名, 也被称作 V 型缺陷或 V-pits. 图 5(a) 为本文黄光 LED 量子阱中的 V 坑截面透射电镜 (TEM) 图. 传统器件物理认为, 位错对器件性能是负面的; 在 GaN 基 LED 的发展初期, V 坑也是被敬而远之; 但是随着认识的深入, 发现 V 坑侧壁量子阱较平台量子阱

厚度薄、In 组分低, V 坑量子阱禁带宽度大于平台量子阱, 即载流子在位错附近的势垒较高, 从而有效屏蔽位错 [26], 使得氮化物在高位错密度下仍能保持较高的光效.

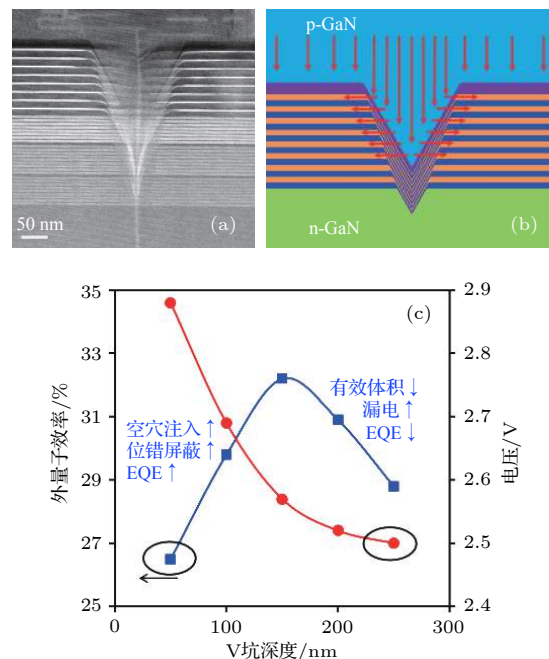


图 5 (a) 含有 V 坑的黄光 LED 多量子阱结构透射电镜图; (b) V 坑增强空穴注入示意图; (c) 室温 $20 \text{ A}/\text{cm}^2$ 下黄光 LED 外量子效率以及电压随 V 坑深度变化曲线

Fig. 5. (a) TEM image of yellow MQWs structure with V-pits; (b) schematic of hole injection enhancement by V-pits; (c) dependence of external quantum efficiency and voltage on V-pits size of yellow LED with $20 \text{ A}/\text{cm}^2$ at room temperature.

本团队观察到含有 V 型坑的 LED 结构在低温下 V 型坑侧壁量子阱的电致发光现象, 表明存在载流子从 V 坑侧壁注入 [27]; 通过数值计算发现 [28–30], 空穴注入到平台量子阱时, 从 V 型坑侧壁方向的势垒小于从垂直样品表面方向, 即空穴优先从 V 型坑侧壁注入到平台量子阱, 也就是说, V 型三维 PN 结增强了空穴注入效果 [31], 如图 5(b) 所示. 从图 5(a) 样品的 TEM 谱可知, 多量子阱之后的电子阻挡层 P-AlGaIn, 其厚度在平台有 10 nm、在 V 型坑侧壁不到 2 nm, 这种差异进一步增强空穴优先从 V 型坑侧壁注入到平台量子阱.

本文实验研究了 V 坑尺寸对黄光 LED 性能的影响, 如图 5(c) 所示, 随着 V 坑尺寸的加大, 外量子效率先增大后减小, 其光效最佳处对应的 V 坑深度约为 150 nm (样品位错密度为 $5 \times 10^8/\text{cm}^2$). 具有增强空穴注入功能的 V 型坑的尺寸和平台发

光量子阱有效体积成反比, V 坑尺寸越大、平台量子阱区域有效发光体积越小, 反之亦然. 因此, V 坑尺寸有一最佳值. 工作电压随着 V 型坑深度的加大而一直下降, 源自 V 型坑对空穴注入的增强.

2.6 黄光 LED 专用材料生长设备

1976 年, Dupuis 开创性地引入 MOCVD 技术生长高质量半导体薄膜材料和器件. 此后, MOCVD 方法很快成为研究和生产半导体薄膜材料及光电子器件非常有效的技术手段. 生长高质量 InGaN 黄光材料是一项富有挑战性课题. 蓝光、绿光和黄光的 InGaN 量子阱中铟组分分别约为 15%, 25% 和 30%, 波长越长发光阱所受到的压应力越大, 越容易引起相分离, 电子空穴分离也越严重, 对载流子复合发光越不利. 目前国内外市场上其他单位的 MOCVD 设备能有效生长蓝绿光 InGaN 材料, 但生长高质量高铟组分 InGaN 黄光材料未见取得重要突破.

2015 年, 作者使用在 2004 年为生长氧化锌自行发明的气体输运同轴套管结构喷头专利^[32], 如

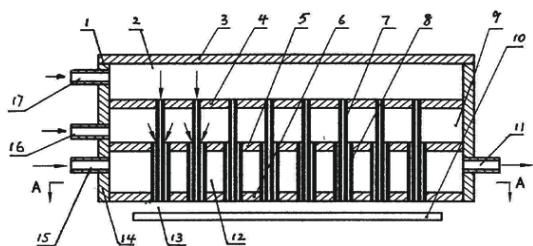


图 6 发明的专用 MOCVD 设备反应管气体输运结构-同轴套管喷头示意图

Fig. 6. The showerhead structure of self-designed MOCVD for yellow LED.

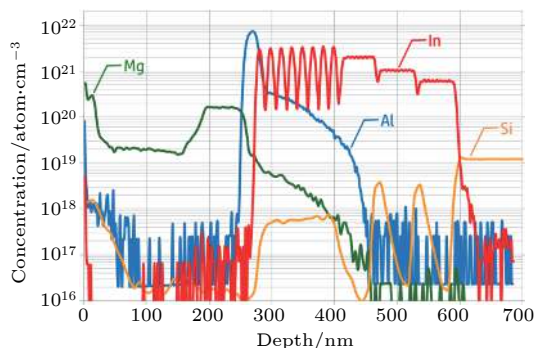


图 7 自制 MOCVD 设备生长的黄光 LED 材料的 SIMS 曲线

Fig. 7. SIMS profile of yellow LED structure grown by self-designed MOCVD.

图 6 所示, 研制成功高铟组分 InGaN 黄光专用 MOCVD 设备 (研究型和生产型两种). 本设备设计 MO 源从内径很小的同轴套管内管输运, 大幅提高了 MO 源的流速, 显著减少了记忆效应, 获得了陡峭的高铟组分量子阱界面, 并提升了黄光量子阱铟镓氮材料生长温度. 图 7 为基于本设备生长的 GaN/Si 基黄光 LED 材料 SIMS 结果, 清晰地表明了各层界面陡峭. 本设备已在企业成功应用于批量生产高光效黄光 LED 外延材料.

2.7 黄光 LED 芯片结构

GaN/Si 基黄光 LED 芯片结构如图 8 所示. 硅对可见光吸收强, 外延材料必须从原有硅衬底上剥离并转移到新的高反射基板上, 才能获得高出光效率, 该过程也称薄膜转移. 在薄膜转移发光芯片制造过程中, 本团队发明和发展了互补电极、高反射低电阻 p 电极、表面粗化, 双面钝化等芯片结构和工艺技术, 获得了高取光效率、良好的电流扩展和导热能力、高可靠性的垂直结构 LED 芯片^[33,34].

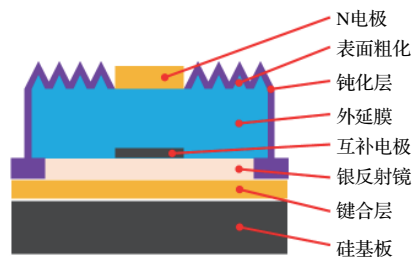


图 8 黄光 LED 芯片结构示意图

Fig. 8. Schematic chip structure of the yellow LED.

2.8 黄光 LED 器件结果

表 1 是研制的黄光 LED 器件在 570 nm 附近三组不同波长的光电性能结果, 电源为 Keithley Instruments 2635A, 光谱仪为 Instrument Systems CAS140CT, 测量方式为稳态电流.

20 A/cm² 电流密度下, 波长 560, 565, 570 nm 的黄光 LED 光效分别为 29.5%, 26.7%, 23.6%, 较之前国外文献报道的最好水平 9.5 A/cm² 下 559 nm 光效 9.6% 有了大幅提升, 对应的流明效率分别为 182, 164, 139 lm/W, 达到照明实用水平. 低电流密度下 (1 A/cm²), 波长 571, 577, 582 nm 的黄光 LED 光效分别高达 47.9%, 42.8%, 38.8%, 对应的流明效率分别为 283, 248, 200 lm/W, 为今后研制

表 1 黄光 LED 器件 (芯片 1 mm^2) 室温稳流状态电致发光结果Table 1. Electroluminescence results of yellow LEDs (size 1 mm^2) at room temperature and continues wave mode.

样品	电流密度/ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	电流/ mA	电压/ V	主波长/ nm	半宽/ nm	光功率/ mW	外量子效率/%	光功率效率/%	流明效率/ $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$
A	1	10	2.10	571	36.2	10.1	46.3	47.9	283
	20	200	2.43	560	36.8	143.3	32.3	29.5	182
B	1	10	2.09	577	37.8	8.9	41.6	42.8	248
	20	200	2.41	565	38.6	128.7	29.4	26.7	164
C	1	10	2.08	582	39.9	8.1	37.8	38.8	200
	20	200	2.40	570	40.3	113.3	26.0	23.6	139

黄光波段 micro-LED 打下了重要技术基础. 图 9(a) 给出了样品 B 在不同电流密度下室温电致发光光谱, 其波长和半宽度随电流发生改变; 样品 B 在 -5 V 偏压下, 反向漏电流为 1 nA .

样品 B 在不同温度、不同电流密度下的内量子效率, 如图 9(b) 所示, 其中采用了蓝光 LED 器件内量子效率测试常用的假设, 即低温 100 K 小电流密度下 LED 的峰值效率为 100% . 在相同温度下, 内量子效率均随着电流密度的增大先升后降, 这与经典的 LED 内量子效率模型吻合. 内量子效率随着温度升高整体下降, 可归结于缺陷随着温度升高被逐渐激活. 室温 300 K 时, 样品 B 的内量子效率峰值为 64.6% , 说明其量子阱质量较高; $20\text{ A}/\text{cm}^2$ 电流密度下, 内量子效率下降至 42.1% . 相对蓝光、绿光 LED 而言, 黄光 LED 光效随电流密度 droop 更为严重, $20\text{ A}/\text{cm}^2$ 电流密度下 IQE 仅为其峰值的 65% , 而蓝光、绿光 LED 对应的比值约为 $90\%, 80\%$. 黄光 LED 效率 droop 更严重主要归结于高 In 组分带来更强的压电场. 根据样品 B 在 $20\text{ A}/\text{cm}^2$ 电流密度下, 光功率效率 26.7% 、外量子效率 29.4% 和内量子效率 42.1% , 获得了比

较合理的芯片取光效率 (70%), 表明上述内量子效率测试采用的假设相对有效.

2.9 高光效黄光 LED 的应用

近几年来, LED 照明光健康问题被提上了议事日程, 其中蓝光危害问题在全球范围内引起了广泛关注. 高光效黄光 LED 的出现, 为实现无蓝光或少蓝光的 LED 照明提供了技术支撑, 给 LED 照明带来了新活力.

基于本团队研发的高光效硅衬底蓝光 (455 nm)、青光 (490 nm)、绿光 (530 nm)、黄光 (570 nm)LED、和反极性红光 (629 nm)LED, 我们研制出五基色白光 LED, 实现了少蓝光、高显指 (97.5 , $R_9 = 96.24$)、低色温 (2941 K)、较高流明效率 ($121.3\text{ lm}/\text{W}$)、无荧光粉、纯 LED 照明, 达到了实用水平, 图 10(a) 为其光谱图. 同时, 本团队利用高光效黄光 LED 与红光 LED 配色, 研制了超低色温 (1761 K)、无蓝光成分的金黄光 LED 光源, 其光效达 $141.9\text{ lm}/\text{W}$, 光谱如图 10(b) 所示; 开发了金黄光 LED 室内氛围台灯和室外路灯并获得应用, 如图 11 所示.

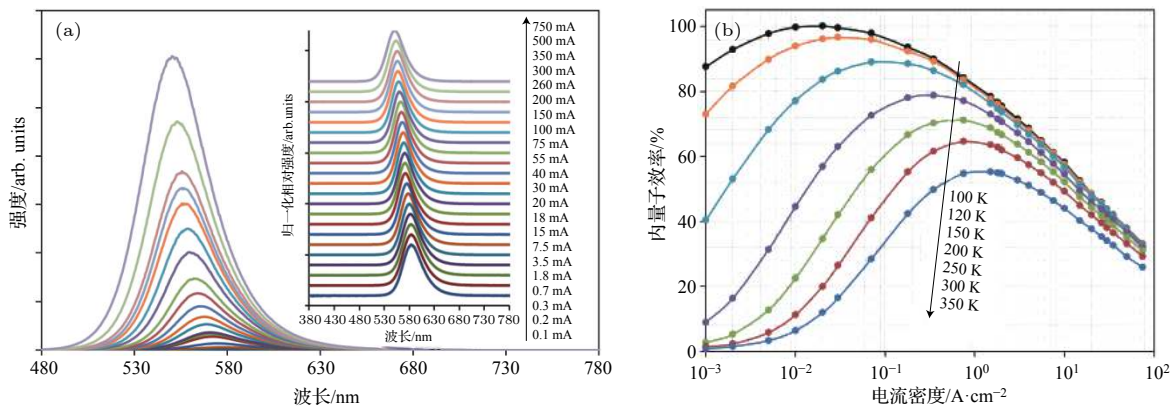


图 9 黄光 LED 样品 B (a) 室温不同电流下发光光谱; (b) 变温变电流内量子效率曲线

Fig. 9. Electroluminescence of 565 nm yellow LED: (a) The room temperature emission spectrum at different current; (b) the internal quantum efficiency at various temperature and current density.

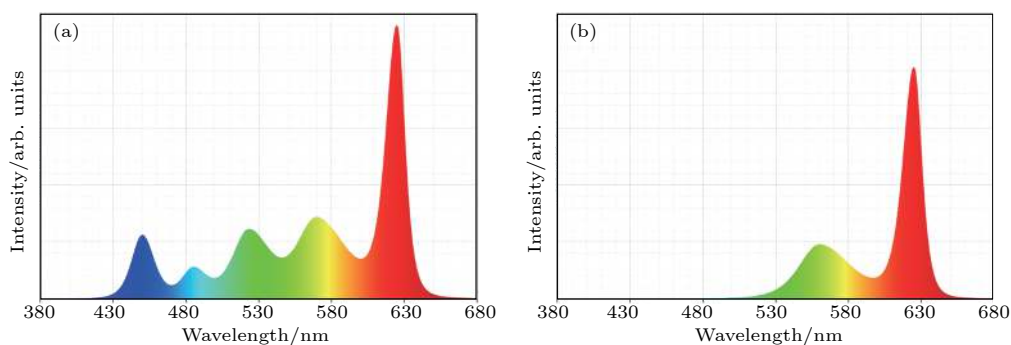


图 10 无荧光粉 LED 照明光源电致发光光谱图 (a) 蓝、青、绿、黄、红五基色白光 LED; (b) 黄、红光组成的金黄光 LED

Fig. 10. EL spectra of phosphor free LEDs: (a) Color mixing white LED with blue, cyan, green, yellow and red LEDs; (b) golden light LEDs with yellow and red LEDs.



图 11 金黄光 LED 照明应用 (a) 户外路灯 (南昌市艾溪湖公园); (b) 室内氛围台灯

Fig. 11. Applications of golden light LEDs as (a) Outdoor street lights and (b) indoor atmosphere lamps.

经光生物医学研究观测^[35], 金黄光 LED 室内照明, 未见抑制褪黑素分泌现象, 还有降低干眼症和红眼症的发生概率、加快受损皮肤愈合、促进毛发再生等功效. 金黄光 LED 室外路灯, 兼有传统高压钠灯色温低、穿透能力强和荧光型 LED 路灯光效高、寿命长的优点.

3 总 结

本团队系统地研究了 GaN/Si 基黄光 LED 材料生长与芯片制造关键工艺技术及有关机理: 发明了网格化选区生长方法, 解决了 GaN 外延膜龟裂问题; 发展了综合过渡层技术, 解决了 GaN 位错密度过高问题; 设计了三段超晶格结构应力准备层, 解决了高 In 组分黄光量子阱相分离问题; 形成大 V 坑三维 PN 结, 增强了空穴注入, 解决了氮化物空穴浓度不足的问题; 研制出 GaN/Si 基黄光 LED 材料专用 MOCVD 设备, 提升了黄光 LED 材料发光性能; 发明了衬底转移技术和互补电极结构, 解决了衬底吸光和电极挡光问题. 所研制和生产的黄光 LED, 在 20 A/cm^2 驱动下波长 560, 565,

570 nm 光效分别达 29.5%, 26.7%, 23.8%, 对应流明效率分别达 182, 164, 139 lm/W, 在 1 A/cm^2 驱动下波长 571, 577, 582 nm 光效分别达 47.9%, 42.8%, 38.8%, 对应流明效率分别达 283, 248, 200 lm/W, 从而结束了长期缺乏高光效黄光 LED 的局面. 由此, 开发了无需荧光粉转换的、少蓝光、五基色 LED 照明新光源和无蓝光、超低色温、金黄光 LED 照明光源, 并应用于户外路灯和室内氛围灯, 给半导体照明技术和产业的发展注入了新的活力.

参考文献

- [1] Thomas D G, Hopfield J J 1966 *Phys. Rev.* **150** 680
- [2] Damilano B, Gil B 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 403001
- [3] Groves W O, Herzog A H, Craford M G 1971 *Appl. Phys. Lett.* **19** 184
- [4] Kuo C P, Fletcher R M, Osentowski T D, Lardizabal M C, Craford M G, Robbins V M 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 2937
- [5] Kish F A, Steranka F M, DeFevre D C, van der Water D A, Park K G, Kuo C P, Osentowski T D, Peanasky M J, Yu J G, Fletcher R M, Steigerwald D A, Craford M G 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 2839
- [6] Satoa H, Chung R B, Hirasawa H, Fellows N, Masui H, Wu F, Saito M, Fujitob K, Speck J S, DenBaars S P, Nakamura S

- 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 221110
- [7] Saito S, Hashimoto R, Hwang J, Nunoue S 2013 *Appl. Phys. Express* **6** 207
- [8] Gessmann Th 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2203
- [9] El-Masry N A, Piner E L, Liu S X, et al. 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 40
- [10] Braslau N, Cuomo J, Harris P, et al. 1973 *US patent* 3849707
- [11] Butter E, Fitzl G, Hirsch D, et al. 1979 *Thin Solid Films* **59** 25
- [12] Takeuchi T, Amano H, Hiramatsu K, et al. 1991 *J. Cryst. Growth* **115** 634
- [13] Watanabe A, Takeuchi T, Hirose K, et al. 1993 *J. Cryst. Growth* **128** 391
- [14] Yang J, Sun C, Chen Q, et al. 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 3566
- [15] Kobayashi N, Kobayashi J, Dapkus P, et al. 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3569
- [16] Wang L, Liu X, Zan Y, et al. 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 109
- [17] Boo J, Rohr C, Ho W 1998 *J. Cryst. Growth* **189–190** 439
- [18] Guha S, Bojarczuk N 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 415
- [19] Jiang F Y, Fang W Q, Wang L, Mo C L, Liu H C, Zhou M X 2006 *Chinese Patent* ZL200610072230.4 (in Chinese) [江风益, 方文卿, 王立, 莫春兰, 刘和初, 周毛兴 2006 中国专利 ZL200610072230.4]
- [20] Mo C L, Fang W Q, Pu Y, Liu H C, Jiang F Y 2005 *J. Cryst. Growth* **285** 312
- [21] Li T K, Mastro M, Dadgar A 2011 *III-V Compound Semiconductors, Integration with Silicon-Based Microelectronics* (CRC Press) p107
- [22] Zhang J L, Xiong C B, Liu J L, Quan Z J, Wang L, Jiang F Y 2014 *Appl. Phys. A* **114** 1049
- [23] Liu J L, Zhang J L, Mao Q H, Wu X M, Jiang F Y 2013 *CrystEngComm* **15** 3372
- [24] Jiang F Y, Liu J L, Wang L, et al. 2015 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **45** 067302 (in Chinese) [江风益, 刘军林, 王立, 等 2015 中国科学: 物理学 力学 天文学 **45** 067302]
- [25] Wu X H, Elsass C R, Abare A, et al. 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 692
- [26] Hangleiter A, Hitzel F, Netzel C, Fuhrmann D, Rossow U, Ade G, Hinze P 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 127402
- [27] Wu X, Liu J, Quan Z, Xiong C, Zheng C, Zhang J, Mao Q, Jiang F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 221101
- [28] Quan Z, Wang L, Zheng C, Liu J, Jiang F 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 183107
- [29] Wu X, Liu J, Jiang F 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 164504
- [30] Quan Z, Liu J, Fang F, Wang G, Jiang F 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 193102
- [31] Jiang F Y, Zhang J L, Xu L Q, et al. 2019 *Photon. Res.* **7** 144
- [32] Jiang F Y, Pu Y 2004 *Chinese Patent* ZL200410017471.X. (in Chinese) [江风益, 蒲勇 2004 中国专利 ZL200410017471.X.]
- [33] Jiang F Y, Zhang J L, Sun Q, Quan Z J 2019 in Li J M, Zhang G Q ed. *GaN LEDs on Si Substrate, Light-Emitting Diodes, Materials, Processes, Devices and Applications* (Springer) pp133–170.
- [34] Jiang F Y 2018 in Bi W G, Kuo H Z, Ku P C, Shen B ed., *Advanced Optoelectronic Device Processing, Handbook of GaN Semiconductor Materials and Devices* (CRC Press) pp285–304.
- [35] Lin J, Ding X, Hong C, et al. 2019 *Scientific Reports* **9** 7560

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

Semiconductor yellow light-emitting diodes

Jiang Feng-Yi[†] Liu Jun-Lin Zhang Jian-Li Xu Long-Quan
Ding Jie Wang Guang-Xu Quan Zhi-Jue Wu Xiao-Ming
Zhao Peng Liu Bi-Yu Li Dan Wang Xiao-Lan
Zheng Chang-Da Pan Shuan Fang Fang Mo Chun-Lan

(*National Institute of LED on Si Substrate, Nanchang University, Nanchang 330096, China*)

(Received 8 July 2019; revised manuscript received 15 August 2019)

Abstract

The development of semiconductor light-emitting diode (LED) in the visible emission range is very unbalance, as the power efficiency of yellow LED is far below other colors. Based on the GaN/Si technology, the authors and his team made a systematic research from the aspect of material growth, chip fabrication, device physics and equipment design, resolved the problems of epi-film cracking, high dislocation density, large strain in quantum well (QW), phase separation in QW, low QW growth temperature, low hole concentration, light absorption by substrate and light blocking by electrode, successfully made a breakthrough in fabricating efficient yellow LED. The yellow LED chip achieves a power efficiency of 26.7% at 20 A/cm² with 565 nm wavelength and efficacy of 164 lm/W, and the power efficiency goes up to 42.8% at 1 A/cm² with 577 nm wavelength and efficacy of 248 lm/W. New LED light source with multi-colors and without phosphor was developed based on the efficient yellow LEDs, opened up a new direction of pure LED healthy lighting.

Keywords: Si, InGaN, yellow light-emitting diode, metal-organic chemical vapor deposition

PACS: 85.60.-q, 85.60.Jb, 81.15.Gh

DOI: [10.7498/aps.68.20191044](https://doi.org/10.7498/aps.68.20191044)

[†] Corresponding author. E-mail: jiangfengyi@ncu.edu.cn

低维半导体偏振光探测器研究进展

魏钟鸣 夏建白

Recent progress in polarization-sensitive photodetectors based on low-dimensional semiconductors

Wei Zhong-Ming Xia Jian-Bai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 163201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191002>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低维铁电材料研究进展

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

物理学报. 2018, 67(15): 157701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483>

低维超导的实验进展

Recent experimental progress in low-dimensional superconductors

物理学报. 2015, 64(21): 217405 <https://doi.org/10.7498/aps.64.217405>

超宽禁带半导体 β -Ga₂O₃ 及深紫外透明电极、日盲探测器的研究进展

Ultra-wide bandgap semiconductor of β -Ga₂O₃ and its research progress of deep ultraviolet transparent electrode and solar-blind photodetector

物理学报. 2019, 68(7): 078501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181845>

二维多丝室探测器读出方法的优化

Readout method for two-dimensional multi-wire proportional chamber

物理学报. 2017, 66(7): 072901 <https://doi.org/10.7498/aps.66.072901>

具有变革性特征的红外光电探测器

Recent progress on advanced infrared photodetectors

物理学报. 2019, 68(12): 120701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190281>

低维原子/分子晶体材料的可控生长、物性调控和原理性应用

Construction, physical properties and applications of low-dimensional atomic/molecular crystals

物理学报. 2018, 67(12): 126801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180846>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

编者按 2019 年是世界著名物理学家、中国固体和半导体物理学奠基人之一，黄昆先生诞辰 100 周年。黄昆先生不仅在固体物理领域取得了卓越的成就，而且更重要的是，他花费了大量的精力为我国培养了大批半导体科技人才。

1956 年 3 月，我国集中了全国 600 多位科学家，制定了 12 年科学技术发展规划，提出了“发展计算技术、半导体技术、无线电电子学、自动学和远距离操纵技术的紧急措施方案”。同年暑假，我国创办了第一个五校联合半导体专业，黄昆先生任半导体教研室主任，谢希德先生任副主任，从此开启了我国自主培养半导体科技人才的新纪元。经过了 60 多年的发展，我国半导体学科，包括半导体材料、物理和器件等方面都取得了巨大的进步。为纪念黄昆先生，2019 年 9 月 1—3 日，中国科学院半导体研究所、北京大学、中国物理学会和九三学社在北京西郊宾馆联合举办“纪念黄昆先生诞辰 100 周年暨半导体学科发展研讨会”，本刊特邀请部分与会专家撰写了半导体材料、物理和器件等领域的研究论文和综述文章，组成专题。本专题包括 1 篇研究论文和 10 篇综述文章，分别来自中国科学院上海微系统研究所、长春光机所、半导体研究所、物理研究所和浙江大学、电子科技大学、南昌大学、东北师范大学、香港大学等单位的科研团队，介绍了国内外半导体学科相关领域的最新进展和发展方向，希望本专题的出版可以为我国半导体学科的学术交流和未来发展做一些贡献，并以此来纪念黄昆先生百年诞辰。

低维半导体偏振光探测器研究进展*

魏钟鸣[†] 夏建白

(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)

(2019 年 6 月 29 日收到; 2019 年 8 月 12 日收到修改稿)

偏振光探测在遥感成像、环境监测、医疗检测和军事设备等领域都具有很好的应用价值，目前已经有一系列偏振探测和成像产品。随着信息器件进一步小型化、集成化，基于新型低维材料的偏振光探测器可以直接利用材料本征的各向异性对偏振光进行感知，在未来偏振光探测领域有很好的应用前景。很多二维/一维半导体材料，例如：黑磷， ReS_2 ， GaTe ， GeSe ， GeAs 及 ZrS_3 等，都具有较强的本征面内各向异性，可以用于高性能偏振光探测器。基于此类低维半导体材料设计的不同结构类型的偏振光探测器已经覆盖了紫外、可见以及红外等多个波段。本文总结了近年来相关领域的研究进展和我们课题组的一些工作。

关键词：光探测器，偏振，低维半导体，二维材料**PACS:** 32.10.Dk, 32.30.Jc, 42.25.Ja, 85.60.Dw**DOI:** 10.7498/aps.68.20191002

1 引言

光波包含了强度、频率、相位及偏振的信息，一般对光的强度和频率信息利用较多。偏振也是一种非常重要的光学信息，对于自然界中的任何物体，光在经过反射和透射之后，都会包含物体自身特性所决定的偏振光谱信息。基于偏振光的探测器

在遥感成像^[1]、环境监测、医疗检测^[2]和军事设备^[3]等方面都有很好的应用前景。从 20 世纪 70 年代开始，偏振光探测器技术已经开始不断地发展和改进，先后经历了旋转偏振片型、分振幅型、液晶调制/声光可调滤波型、分波前/分孔径型、通道调制型及微纳器件型等多种类型的演变和改进^[4]。目前，光电探测器都向着小型化、模块化的高度集成器件方向发展。要实现高度集成化的偏振光探测器，其

* 国家自然科学基金 (批准号: 61622406)。

[†] 通信作者。E-mail: zmwei@semi.ac.cn

中一个方法是利用有偏振效应的光学介质覆盖在光强探测器的表面, 对入射光的偏振状态先进行选择. 利用等离子微腔的偏振选择和量子阱及量子级联探测器的光跃迁选择, 可以实现具有较高消光比的偏振光探测器^[5,6]. 超材料结构也可以用来对入射光进行偏振状态的选择, 一种双开口的金属谐振环阵列结构已经被验证只能允许特定偏振方向的光透过^[7], 将这种结构集成在光强探测器上就可以实现对偏振光的探测. 另一个更加直接地实现高度集成偏振光探测器的方法是使用本身就具有偏振光敏感性的半导体材料作为探测器的工作介质. 低维半导体材料在结构上具有明显的各向异性, 特别适合用作偏振光探测器的工作介质, 其中二维材料又是一类很具代表性的低维半导体材料.

自 2004 年发现石墨烯以来, 以石墨烯为代表的二维材料就成为一个热门的研究方向^[8]. 二维材料具有层状的原子结构, 在层内原子通过共价键紧密结合在一起, 而层与层之间是通过较弱的范德瓦尔斯力连接. 这一特殊的原子结构很容易制备获得原子级厚度的材料^[9]. 二维材料的结构特征使其在超薄器件、超高集成度器件、柔性 and 可穿戴设备等领域都有非常好的应用前景. 近十年, 大量的研究工作致力于二维材料在各种场景中的应用开发, 其中一系列性能优异的二维半导体光电探测器被报道^[10–15], 也有通过异质结的构建来大幅提升其光电性能的^[16–21]. 很多综述文章对基于低维材料的光电器件进行了全面系统地总结介绍^[22–26], 本文着重介绍其在偏振光电探测器上的应用.

很多低维材料都具有层内的各向异性^[27,28], 例如黑磷, 黑砷, ReS_2 , ReSe_2 , GaTe , SnSe , GeAs , ZrTe_3 , MoO_3 和 TaIrTe_4 等. 理论上来说, 具有层内结构各向异性的二维材料都拥有对偏振光的敏感性, 可以用于偏振光探测器. 低维半导体材料除了结构带来的各向异性, 其本身的优异光电性能保证了其在偏振光探测器上的应用前景. 目前, 基于低维半导体材料的偏振光探测器受到越来越多学者的关注, 本文对近年来这一领域内最新的研究成果和进展进行归纳总结.

2 各向异性特征

在介绍低维半导体偏振探测器的应用前, 我们先对低维半导体本征的一些各向异性特征进行简

短的介绍, 主要包括: 拉曼光谱学、光致发光谱、光学吸收和电输运. 偏振拉曼测试是低维各向异性材料的重要表征手段, 而且可以保护材料的结构不会在测试中被破坏. 结合实验的偏振拉曼测试和理论计算的拉曼光谱特征可以很容易判断材料的晶格取向, 而不必做一些具有破坏性的测试来获取晶格取向. 同时偏振拉曼光谱反映了材料晶体结构的各向异性, 对偏振光探测器的设计有重要的指导作用. 偏振光致发光谱反映了材料的各向异性的光学特征, 也是低维材料重要的各向异性特征. 利用材料的本征各向异性来设计偏振光探测器的性能往往由材料的各向异性光吸收特征所决定, 材料对不同方向偏振光的吸收能力和基于其设计偏振光探测器的各向异性探测特征有很高的契合度, 如果对某个方向的偏振光有很强的吸收其响应的光电流也会很大. 各向异性的低维半导体材料在不同方向电子的有效质量不同, 导致其电学输运特征也具有方向依赖性. 一般利用环绕一周的多个电极对来测试材料的各向异性电学输运. 在设计偏振光探测器时, 选择合适的沿晶体结构的电极方向有利于获得更强的光电响应强度和更大的偏振开关比. 对于晶体结构相似的各向异性低维半导体材料往往拥有类似的各向异性特征, 比如在相同的晶向拥有最高的光吸收系数或者载流子迁移率. 表 1 对下文中将出现的各种低维半导体材料的各向异性光电性能进行了总结. 接下来我们将拥有相似晶体结构的各向异性低维半导体材料归在一起进行详细的偏振光探测介绍.

3 偏振光探测

3.1 黑磷

石墨烯作为最典型的二维材料拥有非常高的迁移率^[48], 然而石墨烯的零带隙能带结构限制了它作为器件核心输运层的应用前景. 2014 年, 张远波课题组^[49]发现了另外一种具有超高迁移率而且拥有本征带隙能带结构的二维半导体黑磷. 黑磷在室温下载流子迁移率高达 $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 单层情况下在第一布里渊区 Γ 点拥有大小约 2 eV 的直接带隙, 对于体材料其直接带隙转移到 Z 点为 0.3 eV 左右^[49]. 如图 1(a) 所示, 黑磷的层内一个原子通过共价键和最近邻的三个磷原子连结在一起, 形成褶皱的蜂窝状结构. 图 1(b) 是黑磷的偏振拉

表 1 低维半导体材料的各向异性光电性能
 Table 1. Anisotropic optoelectronic properties of low-dimensional semiconductors.

	禁带宽度/eV	载流子迁移率/cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	光响应强度	二向色性比值	参考文献
黑磷	0.3 (体材料) 1.5 (单层)	1000 (空穴, x)600 (空穴, y)	14.2 mA/W	8.7 (1550 nm)	[29]
黑砷	0.3 (体材料)1— 1.5 (单层)	376.7 (电子, zigzag)1.5 (电子, armchair) 60.7 (空穴, zigzag)10606 (空穴, armchair)			[14,30]
锑烯	1.3—1.7			100 (3.2 eV)	[31]
ReS ₂	1.4 (体材料)	23.1 (电子, DS-chains方向)14.8 (电子, 垂直 DS-chains方向)	10 ³ A·W ⁻¹ (532 nm)	~ 4	[32,33]
ReSe ₂	1.17—1.2	10	1.5 mA·W ⁻¹ (633 nm)	2 (633 nm)	[34]
MoTe ₂	外尔半金属		110 mA·W ⁻¹ (1064 nm)		[10]
WTe ₂	外尔半金属			4.9 (514.5 nm)	[35]
GaTe	1.7	0.2 (空穴)	10 ⁴ A·W ⁻¹ (532 nm)		[36]
TlSe	0.73		1.48 A·W ⁻¹ (633 nm)	2.56 (633 nm)	[37]
SnS	1.3	20 (zigzag) $\mu_{\text{zigzag}}/\mu_{\text{armchair}} \approx 1.7$	365 A·W ⁻¹ (808 nm)	1.49 (808 nm)	[38,39]
GeSe	1.34 (体材料) 1.7 (单层)		4.25 A·W ⁻¹	2.16 (808 nm)	[40]
GeS ₂	>3			2.1 (325 nm)	[41]
GeSe ₂	2.74			3.4 (450 nm)	[42]
GeAs	0.83 (体材料) 2.07 (单层)			4.4 (808 nm)	[43]
GeP	0.51 (体材料) 1.68 (单层)	电导率比值: 1.52	3.11—0.43 A·W ⁻¹	1.83 (532 nm)	[44]
GeAs ₂	0.98 (体材料) 1.62 (单层)	2.5 (空穴, a)1.3 (空穴, b)		2	[45]
ZrS ₃	1.79 (体材料)		230 m A·W ⁻¹ (520 nm)	2.55 (520 nm)	[46]
TiS ₃	1.13		2500 A·W ⁻¹ (808 nm)	4	[47]
α -MoO ₃	2.7	0.06–0.09 (电子, b)0.03—0.04 (电子, c)	67.9 A·W ⁻¹	5 (254 nm)	[12]

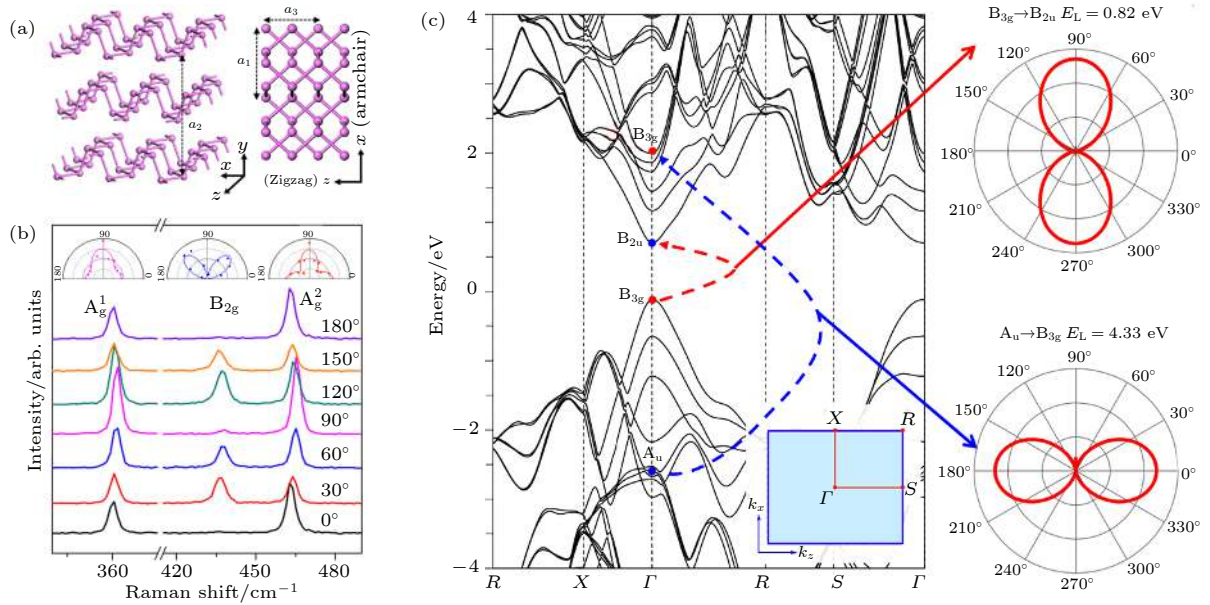

 图 1 黑磷的特性^[50] (a) 原子结构; (b) 典型的偏振拉曼光谱; (c) 三层黑磷的能带结构和理论计算的各向异性吸收

Fig. 1. Characteristics of black-phosphorus^[50](Reproduced with permission, Copyright 2016, American Chemical Society): (a) Atomic structure; (b) typical polarized Raman spectra; (c) band structure of trilayer black-phosphorus and theoretical polarized absorption.

曼光谱^[50]. 由于黑磷的低对称晶体结构, 其对不同偏振方向的光的吸收能力也有差异. 图 1(c) 给出

了理论计算的三层厚度黑磷的能带结构和 $B_{3g}-B_{2u}$ 及 A_u-B_{3g} 这两个跃迁的各向异性光吸

收^[50], 其中 $B_{3g}-B_{2u}$ 的跃迁对应 0.82 eV, A_u-B_{3g} 的跃迁对应 4.33 eV. 前一个跃迁对扶手方向的偏振光有最大的吸收, 而后一个是对锯齿方向的偏振光有最大的吸收. 另外, 黑磷对光的各向异性吸收性能也受到其厚度的影响.

2014 年, Hong 等^[51] 人在首次对利用黑磷作为工作材料的场效应晶体管进行了光电流测试, 该黑磷晶体管对光的响应主要集中在黑磷和金属电极接触的地方, 表现出了对 785 nm 激光较好的偏振响应. 随后, Wang 等^[52] 开发了一种具有圆形电极的黑磷偏振光电器件 (图 2(a)), 利用圆形的电极消除电极形状对光的偏振影响, 从而获取黑磷本征的偏振响应性能. 黑磷对很宽波长范围内的光都有响应, 图 2(b) 是黑磷对 400—1700 nm 波长范围内扶手和锯齿方向的偏振光电流曲线, 扶手方向的偏振光电流响应在整个波长范围内都要强于锯齿方向, 这和前面文献中介绍的黑磷对光的各向异性吸收吻合. 黑磷的各向异性光电响应就是源自于黑磷的二向色性, 即对不同偏振方向的光吸收能力不同. 此外, 利用场效应晶体管的栅极进行调控可以有效地增强器件偏振光探测的能力^[52]. 由于不存在晶格失配的问题, 二维材料很容易用来搭建异质结器件. 利用黑磷和其他二维材料组成的异质结同样可以用来进行偏振光探测, 其中黑磷起到光栅的作用, 提供整个器件偏振探测的能力, WSe_2 作为沟道材料将光电流输送至源漏电极^[53]. 图 2(c) 展示了另外一种结构的黑磷/ MoS_2 异质结偏振光探

测器, 该探测器的偏振光电流开态和关态差距接近一个数量级^[54]. 等离子激元对器件光学性能的增强有很好的辅助作用, Prabhu 等^[29] 利用特殊设计的等离子激元结构增强了黑磷偏振光探测器的性能, 如图 2(d) 所示, 使其拥有了在扶手和锯齿方向高达 8.7 的光电流比值.

3.2 黑砷、黑砷磷及锑稀

黑砷拥有和黑磷相同类型的晶体结构^[14], 也具有较好的各向异性. 对比其他各向异性二维材料, 黑砷具有更突出的电学各向异性特征. 其各向异性电导和载流子迁移率在扶手方向具有最高值, 在锯齿方向具有最小值, 其比值分别为 6.4 和 28^[30]. 黑砷作为黑磷的孪生材料, 两者可以组成任意比例的合金材料 $black-As_xP_{1-x}$ ^[55,56]. 黑砷磷合金同样是各向异性的材料, 通过对组分的调控可以改变合金的能带结构及带隙, 其带隙能够实现 0.269—0.326 eV 范围内的调控^[55], 选择合适的组分比例就能得到适用于不同波段的偏振光探测器. 对于 $black-As_{0.91}P_{0.09}$ 其具有最高的比探测率达到 $6 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$, 比商业的中红外探测器还要高一个数量级^[55].

黑磷和黑砷在空气中不稳定, 容易受到空气中的氧气和水分影响而变质^[14,57], 这种不稳定性限制了黑磷和黑砷在实际应用中的表现. 锑稀是一种稳定的单元素二维材料, 可以在大气环境下甚至浸没在水中保存数月^[58,59]. 锑稀晶体的原子分布在两个

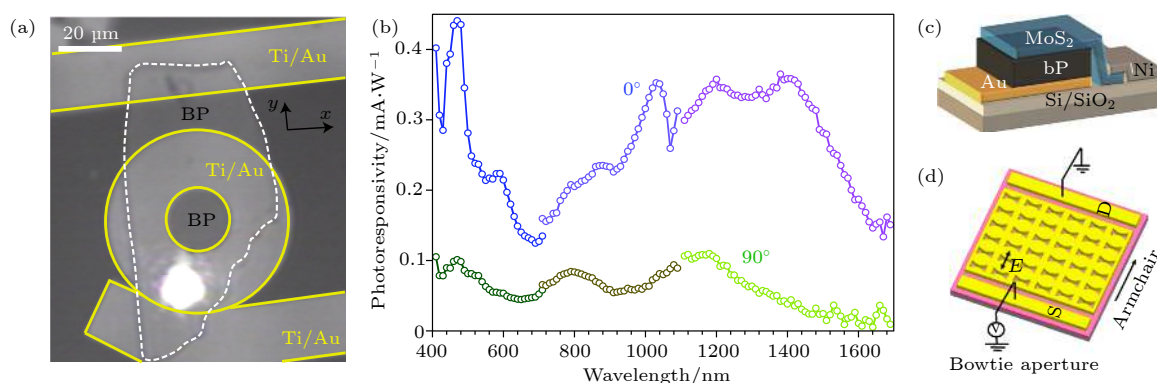


图 2 (a) 圆形电极的偏振光探测器的显微镜照片^[52]; (b) 沿扶手和锯齿方向 400—1700 nm 波长范围内黑磷的偏振光电流响应^[52]; (c) 黑磷/ MoS_2 异质结偏振光探测器^[54]; (d) 等离子激元修饰的黑磷偏振光探测器^[29]

Fig. 2. (a) Optical image of the polarized-light detector with the circular electrode, (b) polarized photoresponse along armchair and zigzag orientations under 400–1700 nm illumination of black-phosphorus (reproduced with permission^[52], Copyright 2015, Springer Nature); (c) polarized-light detector based on the black-phosphorus/ MoS_2 heterojunction (reproduced with permission^[54], Copyright 2018, Springer Nature); (d) polarized-light detector enhanced by the plasmonic structure (reproduced with permission^[29], Copyright 2018, American Chemical Society).

原子层组成蜂窝状的晶体结构. Chu 等^[31]研究了铽稀对偏振光的探测能力, 铽稀对 3.0—3.4 eV 的光子表现出较强的光电响应, 同时也有较强的各向异性. 能带结构中 Γ 点的电子跃迁在铽稀的光电响应中起重要作用. 基于铽稀的偏振光探测器对应锯齿方向的光电流要比扶手方向高一个数量级^[31].

3.3 过渡金属二硫属化合物

过渡金属二硫属化合物 (TMDs) 典型的晶体结构是由两层硫族原子 (X) 包裹一层过渡族金属原子 (M) 组成的 X - M - X 三明治结构. TMDs 中的 MoS_2 由于其天然有带隙的能带结构而受到研究者的关注^[60], 带隙的存在极大地方便了光电子器件的设计, 随后大量的研究工作开始聚焦于这一类二维材料^[61–65]. TMDs 中的 ReS_2 , ReSe_2 , MoTe_2 和 WTe_2 具有低对称性的晶体结构, 是优异的各向异性材料^[66]. 单层的 ReS_2 ^[32,67], ReSe_2 ^[68,69] 和 MoTe_2 ^[70] 都拥有扭曲的 1T 相 (1T') 的 X - M - X 的原子排列方式, 如图 3(a) 所示. WTe_2 呈现为 Td 相的晶体结构^[71], 其晶体结构如图 3(b) 所示. 在这几个各向异性 TMDs 中 ReS_2 和 ReSe_2 是半导体^[72], 而 MoTe_2 和 WTe_2 是 II 型的 Weyl 半金属^[73–75].

Liu 等^[33]利用 ReS_2 实现了对偏振光的探测, 图 4(a) 是偏振光电测试的示意图. 当偏振光的偏振方向与 Re 原子链平行时, 有最大的光吸收和光

电流, 垂直此反向时有最小值, 如图 4(b) 所示. ReS_2 拥有很高的外量子效率, 然而其光响应速度却很慢. ReSe_2 也拥有出色的各向异性^[72], 其体材料原子层平面内对 1.17—1.2 eV 的光子表现出各向异性的偏振光吸收特性^[76]. Zhang 等^[34]利用化学气相沉积 (CVD) 生长的 ReSe_2 纳米片制备的场效应晶体管研究了其各向异性光电性能. 通过调控栅极电压, 可以增强 ReSe_2 对光的响应强度. ReSe_2 也是对沿 Re 链方向的偏振光有最强的光电响应, 对垂直此方向的响应最弱. 栅极电压的引入可以增强平行时的光响应强度, 同时对垂直方向偏振光的光响应变化不大, 最终提高了 ReSe_2 的偏振光探测性能. ReS_2 和 ReSe_2 具有相似的晶体结构, 两者可以形成 $\text{ReS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 合金^[77], 其能带带隙可以在 1.31—1.62 eV 之间调控^[78]. ReS_2 是 n 型半导体, ReSe_2 是 p 型半导体, 利用水平的 $\text{ReS}_2/\text{ReSe}_2$ 异质结可以形成具有整流效应的 pn 结, 同时也可以作为偏振光探测器^[79]. 图 4(c) 是 $\text{ReS}_2/\text{ReSe}_2$ pn 结的各向异性光电流曲线. 如图 4(d) 所示, WTe_2 作为光电探测器也具有一定的偏振光探测能力^[35].

3.4 III 族硫属化合物

GaTe ^[80], TlS ^[81] 和 TlSe ^[37] 是具有各向异性的 III 族硫属化合物. GaTe 拥有大约 1.7 eV 的直接带隙和超高 ($10^4 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$) 超快 (6 ms) 的光响应^[36,82]. 如图 5(a) 所示, GaTe 的晶体结构和 GeAs 相似, GaTe 的体材料拥有对称性较低的 $C_{2h}^3(C 2/m)$ 对称. 各向异性的 GaTe 很有希望用于偏振光探测器^[80]. TlSe 晶体拥有低对称的四方原子结构, 图 5(b) 展示了 TlSe 沿 z 轴的扫描透射电子显微镜 (STEM) 图像. 图 5(c) 是基于 TlSe 的偏振光探测器在 633 nm 红光下的光电流随入射光偏振角度的变化, 光电流在锯齿方向具有最大值, 扶手方向具有最小值, 二向色比约为 2.65^[37].

3.5 IV 族硫属化合物

IV 族硫属化合物普遍具有较强的各向异性. 各向异性的 IV 族硫属化合物主要包括两类: MX 和 GeX_2 (M 为金属原子 Ge 或者 Sn, X 为硫族原子 S 或者 Se). 如图 6(a) 所示, MX 具有类似黑磷的褶皱蜂窝状晶体结构, 金属原子和硫族原子交叠排列在一起^[83]. MX 晶体对比黑磷稳定性要更好一些, 而且它们都是良好的光电材料. 其中 SnSe 还

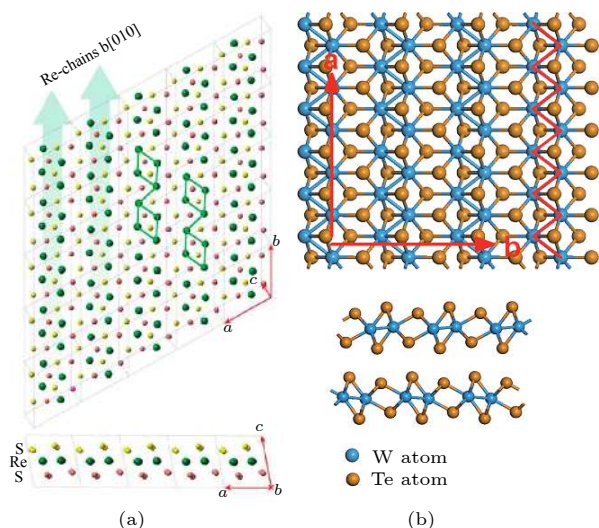


图 3 原子结构 (a) ReS_2 ^[32]; (b) WTe_2 ^[71]

Fig. 3. Crystal structures: (a) ReS_2 (reproduced with permission^[32], Copyright 2015, American Chemical Society); (b) WTe_2 (reproduced with permission^[71], Copyright 2016, RSC Publishing).

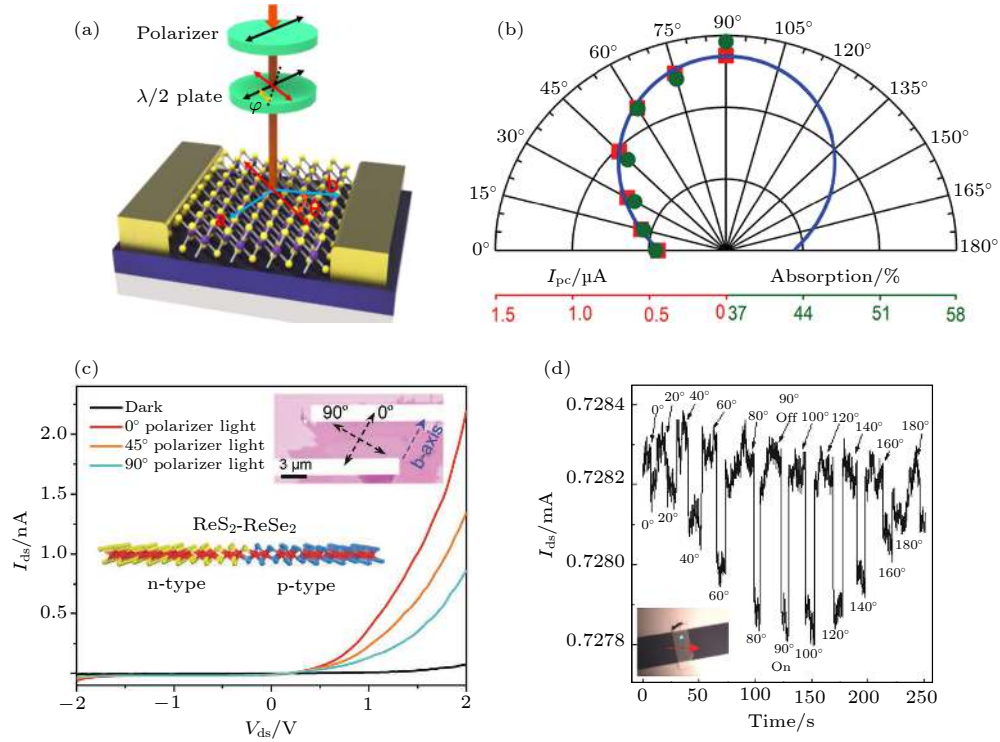


图 4 (a) 偏振光电测试示意图 [34]; (b) 极坐标下 ReS_2 的偏振光吸收和光电流 [33]; (c) $\text{ReS}_2/\text{ReSe}_2$ 异质结偏振光响应 [79]; (d) WTe_2 偏振光探测性能 [35]

Fig. 4. (a) Schematic of polarized photoelectric test(reproduced with permission[34], Copyright 2016, American Chemical Society); (b) photocurrent and absorption of ReS_2 in the polar coordinates(Reproduced with permission[33], Copyright 2016, John Wiley and Sons); (c) polarized photoresponse of $\text{ReS}_2/\text{ReSe}_2$ heterojunction(reproduced with permission[79], Copyright 2018, John Wiley and Sons); (d) polarized photoresponse of WTe_2 (reproduced with permission[35], Copyright 2018, John Wiley and Sons).

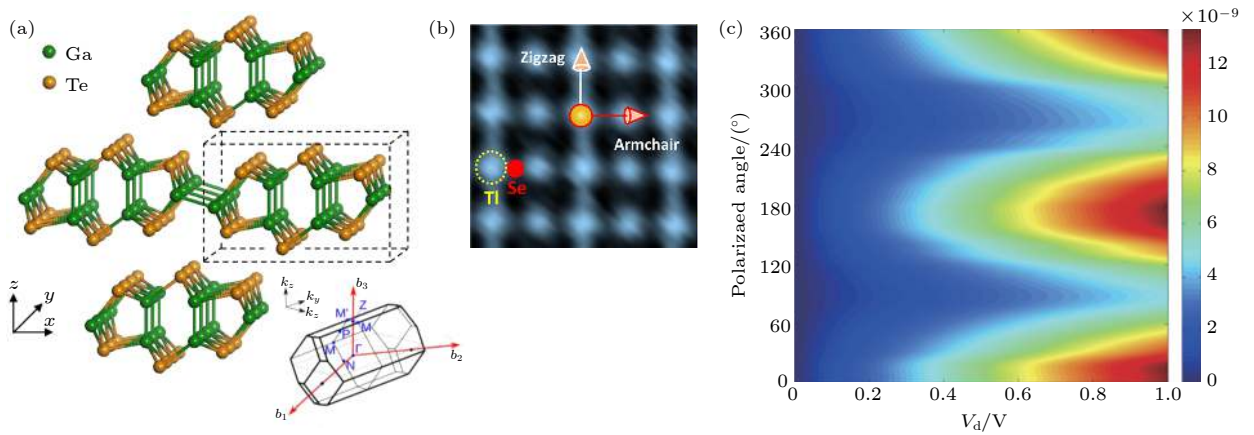


图 5 (a) GaTe 的晶体结构 [80]; (b) TlSe 的 STEM 图像 [37]; (c) 基于 TlSe 的偏振光探测器的角分辨光电流 [37]

Fig. 5. (a) Crystal structure of GaTe (reproduced with permission[80], Copyright 2016, American Chemical Society); (b) STEM image of TlSe and (c) photocurrent of the polarized photodetector based on TlSe (reproduced with permission[37], Copyright 2018, American Chemical Society).

具有出色的热电性能 [84,85]。 GeS_2 和 GeSe_2 具有相似的各向异性的晶体结构, 图 6(b) 展示的是 GeS_2 的原子结构示意图。 GeS_2 和 GeSe_2 都是宽禁带的半导体, 他们的带隙分别为 3.71 eV [41] 和 2.7 eV [86]。

GeSe 是一种优秀的偏振探测材料 [40,87]。 本课

题组对 GeSe 的偏振光吸收和光探测进行了全面的研究 [40], 拥有最高为 2.16 偏振光探测的二向色性比值, 在第 4 部分有详细介绍。 SnS 具有各向异性的电输运特征, 其在锯齿方向的载流子迁移率是扶手方向的 1.7 倍 [39]。 在 808 nm 的光照下对比沿

扶手方向的电流, 沿锯齿方向的电流具有更快的响应速度^[38], 图 6(c) 展示了两种情况下的光响应时间. 由于 GeS_2 拥有宽带隙的能带结构, 其可以实现紫外波段的偏振光探测. 实验表明, GeS_2 在紫外区域偏振光探测的二向色性比值为 2.1^[41]. GeSe_2 偏振光探测器拥有这一类材料中最高的偏振光电流二向色性比值 (3.4)^[42], 图 6(d) 是其在 450 nm 线偏振光照射下光电流随入射光偏振角度变化的极坐标图.

3.6 IV – V 族化合物

IV – V 族化合物是一族具有 IV 族元素和 V 族元素的整合优势材料, 例如其化合物具有良好的稳定性, 高的迁移率, 可调的带隙和高的面内各向异性. 其中, GeAs , GeP , SiP 和 GeAs_2 是 IV – V 族化

合物中具有代表性的材料. GeAs , GeP 和 SiP 具有相似的晶体结构如图 7(a) 所示^[88], 它们均属于 $C2/m$ 空间群中的低对称性的单斜晶体. GeAs_2 的晶体结构如图 7(b) 所示^[45]. 从晶体结构上来看它们都具有很强的各向异性.

IV – V 族化合物的单层的厚度为 0.7–0.9 nm. 为了研究其结构的面内各向异性, GeAs ^[43,89], GeP ^[44], SiP ^[90] 和 GeAs_2 ^[45] 的偏振拉曼光谱已有详细的报道, 它们的偏振拉曼光谱反映了其都具有各向异性的晶体特征. 而且这类面内各向异性强的化合物的拉曼特征峰位很多, 每个特征峰强度都随激发光偏振角度的变化而变化. GaAs 具有极强的光敏感性, 其独特的偏振吸收光谱在一个特定波长不同方向的吸收强度会发生反转, 其二向色性比值高达 4.4, 本课题组对其进行了详尽的研究, 具体内

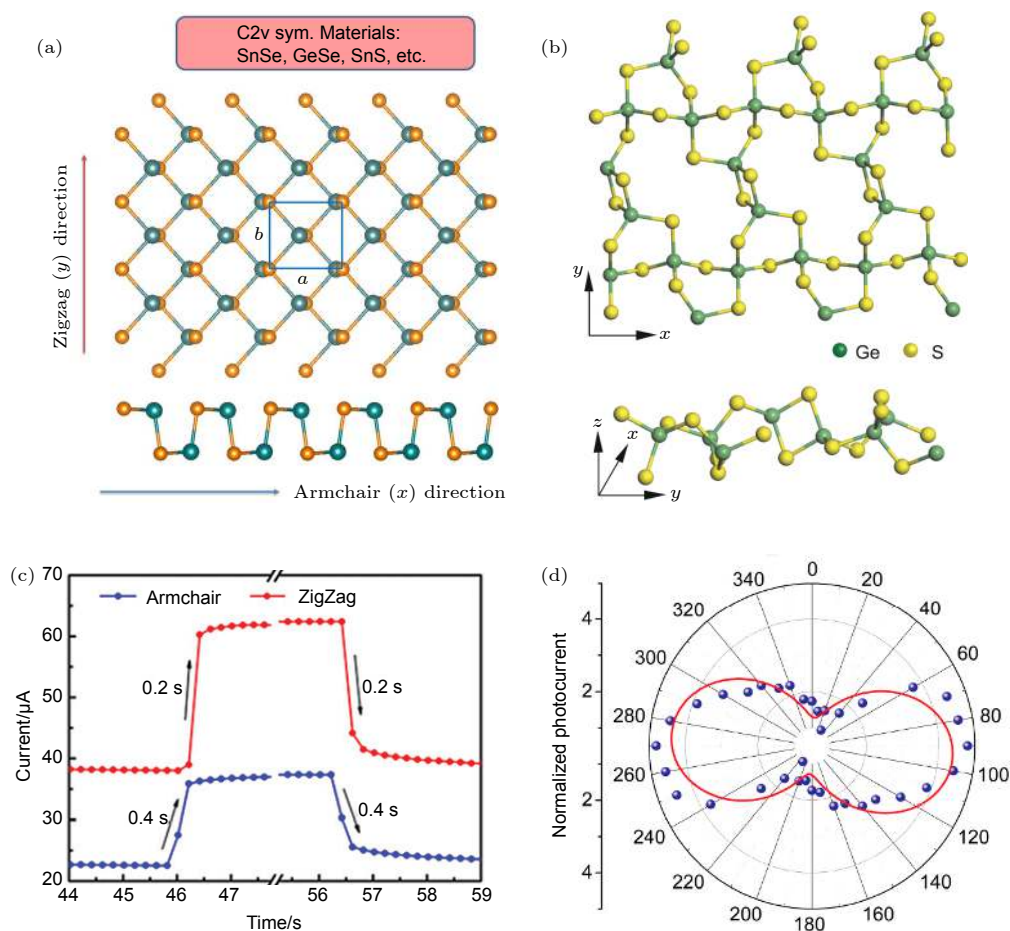


图 6 (a) MX 晶体的原子结构^[83]; (b) GeS_2 晶体的原子结构^[41]; (c) SnS 沿不同方向的光电流响应速度^[38]; (d) GeSe_2 对 450 nm 偏振光响应^[42]

Fig. 6. (a) Crystal structure of MX (reproduced with permission^[83], Copyright 2015, AIP Publishing); (b) crystal structure of GeS_2 (reproduced with permission^[41], Copyright 2019, John Wiley and Sons); (c) response times of SnS along different directions (reproduced with permission^[38], Copyright 2017, Royal Society of Chemistry); (d) polarized photocurrent of GeSe_2 under the 450 nm illumination (reproduced with permission^[42], Copyright 2018, American Chemical Society).

容在第4部分^[43]. 基于 GeP 薄片的光电探测器已被制备出, 分别测量 X 轴和 Y 轴的光响应电流可得知, GeP 晶体的光响应各向异性比率为 1.83^[44]. GeAs₂ 可以实现二向色性比为 2 左右的偏振光探测器^[45].

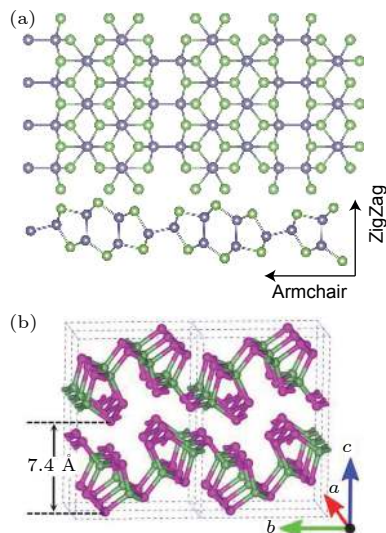


图 7 (a) GeAs, SiAs, GeP 和 SiP 的晶体结构; (b) GeAs₂ 的晶体结构^[45]

Fig. 7. (a) Crystal structures of GeAs, SiAs, GeP, and SiP; (b) crystal structures of GeAs₂ (reproduced with permission^[45], Copyright 2018, John Wiley and Sons).

3.7 准一维材料

在 2001 年研究者们就已经注意到了一些传统半导体的纳米线结构所表现出来的光学各向异性. 如 Fan 等^[91] 制备了基于单根 ZnO 纳米线的偏振光探测器, Wang 等^[92] 制备了基于 InP 纳米线的偏振光探测器. 准一维材料一直以来都是纳米科学领域里活跃的热点之一^[93]. 近年来, 具有各向异性晶体结构的准一维材料也受到学者的较多关注, 比如: 四方晶系的 CH₃NH₃PbI₃^[94], 单斜晶系的 ZrS₃ 和 TiS₃^[46,47,95], 六方晶系的 BaTiS₃^[96], 正交晶系的 Sb₂Se₃^[97,98] 以及 KP₁₅^[99] 等.

准一维 ZrS₃ 和 TiS₃ 纳米带可以用于偏振光的探测^[46,47]. 图 8(a) 和图 8(b) 分别展示了具有代表性的 ZrS₃ 的光学图像和晶体结构示意图. ZrS₃ 纳米带在 488 nm 波长处具有最强的各向异性, 450 nm 激光照射下具有 1.73 的二向色性比值^[46]. TiS₃ 纳米带透射光谱表现出非常强烈的偏振光角度依赖关系^[95]. 这些光学上的各向异性都使得材料在偏振光探测中具有一定优势. 在这类准一维材

料偏振光探测器中, TiS₃ 纳米带/Si 异质结的偏振光探测器件表现出非常高的二向色比值 (3.5)^[95]. 在未来的偏振光探测领域, 可基于准一维的 TiS₃ 纳米带设计不同种类的偏振光探测器来使得探测性能达到最佳. Niu 等^[96] 系统研究了准一维 BaTiS₃ 的光学各向异性, BaTiS₃ 晶体对 200 nm 到 16 μm 的波长范围内都具有各向异性. KP₁₅ 是一种稳定的各向异性材料, 其晶体结构是由钾原子连接的反平行五边形管状磷原子组成, 如图 8(c) 所示. KP₁₅ 容易剥离成纳米带的形状, 也是一种准一维的二维材料, 其偏振拉曼光谱的各个振动模式都受到激发光偏振方向的影响^[99].

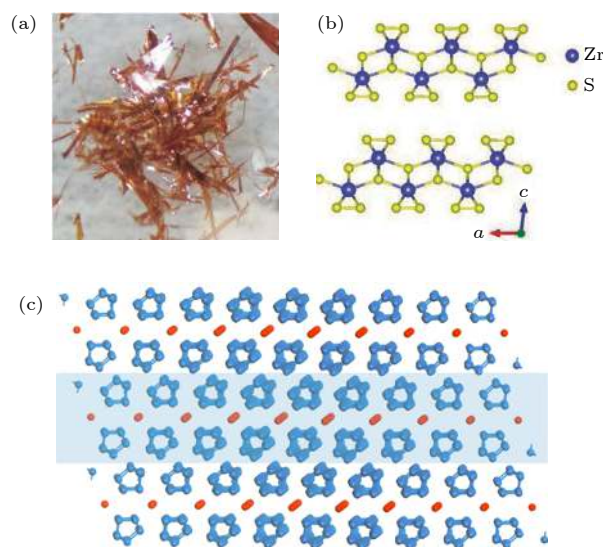


图 8 (a) ZrS₃ 的光学图像^[46]; (b) ZrS₃ 的晶体结构^[46]; (c) KP₁₅ 原子结构示意图^[99]

Fig. 8. (a) Optical image of ZrS₃ and (b) crystal structure of ZrS₃ (reproduced with permission^[46], Copyright 2019, John Wiley and Sons); (c) crystal structure of KP₁₅ (reproduced with permission^[99], Copyright 2018, American Chemical Society).

3.8 其他

除了上面介绍的各向异性二维材料外, 还有一些比较独特的各向异性二维材料. α-MoO₃ 纳米片拥有各向异性的晶格结构. α-MoO₃ 的能带带隙约 2.7 eV, 其在 254 nm 的紫外光照射下的光电流沿 b 轴方向比 c 轴方向要高 5 倍^[12]. II 型 Weyl 半金属三元化合物 TaIrTe₄ 也具有各向异性的光电性质^[100,101]. 狄拉克半金属 ZrTe₅ 在低温下其沿 a 轴的空穴霍尔迁移率约为 3000 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 沿 c 轴的约为 1500 cm²·V⁻¹·s⁻¹^[102]. 除了本征的各向异性

之外, 应力调控也能向晶体结构中引入各向异性. MoS_2 是面内对称的晶体结构, 通过施加应力可以改变其晶格原子的排列从而使其具有各向异性^[103].

4 本课题组的相关工作

我们课题组围绕“新型低维半导体的物理性质和光电器件”这个主题进行了长期的探索, 以功能化信息器件的应用需求为牵引, 针对低维半导体从理论和实验两个方面进行了长期深入的研究, 相关工作取得了一系列进展^[12–15,40,43,46,47,104–122]. 我们的主要工作包括: 通过精准可控的磁性元素掺杂, 制备了具备铁磁性的二维半导体^[15,109,111]; 采用转移堆叠^[107,113,118,119]或者直接气相沉积生长^[110,112]等方法, 高效地获得高质量的低维半导体异质结, 有效地提高光电器件的性能. 最近几年, 我们还针对低维半导体的偏振光探测器, 获得了一系列具有不同带隙的面内各向异性低维半导体, 实现了从紫外到近红外区偏振光的高效探测^[12,14,40,43,46,47,122], 并能够获得高分辨率的成像, 为广谱高效的光探测集成设备打下良好基础.

在具有面内各向异性的新型低维半导体材料体系探索方面, 我们研究了一种新型二维元素半导体黑砷 (B-As). 黑砷 (B-As) 具有和黑磷相似的晶体结构和更强的面内各向异性, 理论上已经有预测其是微纳电子器件领域的一种新的候选材料. 然而, 迄今为止, 黑砷晶体的实验报道还非常少. 我们通过利用黑砷的天然矿, 首次成功制备出单层和少层黑砷场效应晶体管, 并系统研究了电场调控下载流子输运特性^[14]. 发现二维 B-As 具备比其他二维材料更明显的各向异性, 其晶体管器件具备较大的电流开关比以及相对较高的载流子迁移率. 发现其性能与材料厚度有直接关系, 当样品厚度约为 5.7 nm 时所得载流子迁移率最高, 可达 $59 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 当样品厚度约为 4.6 nm 时所得开关电流比最高, 可达 $> 10^5$. 单层黑砷的迁移率可达 $51 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 开关比为 10^5 . 载流子迁移率的温度依赖性研究表明载流子迁移率的峰值出现于 230 K 处, 低于 230 K 时, 载流子主要受限于杂质散射的影响, 而晶格散射在高温下占主导地位. 此外, B-As 晶体也表现出良好的环境稳定性, 少层黑砷晶体管器件在空气中暴露一个月后仍能正常工作. 因此, 黑砷在新型微纳电子器件包括偏振光探测器件等方面都具有良

好的应用前景.

在偏振光探测器件研究方面, 我们课题组通过发展不同带隙的面内各向异性低维半导体, 实现了从紫外-可见-近红外区的高效偏振探测.

在紫外光区, 成功获得超过 100 μm 尺寸大面积宽带隙 ($> 2.7 \text{ eV}$) 的二维氧化物 MoO_3 , 实现对日盲区 254 nm 紫外光实现有效的各向异性探测, 光响应率高达 67.9 A/W ^[12]. 最近, 我们发现二维单层的 GeSe_2 具有高达 2.96 eV 的宽带隙, 其器件可以获得对 266 nm 日盲区紫外光的高效探测, 光响应率达 200 mA/W, 并实现了对紫外偏振光的有效探测^[122].

在可见光区, 采用带隙 1—2 eV 的高度各向异性的二维硫族化合物 GeSe 和 ZrS_3 实现了对红、黄、蓝三原色光谱范围内的有效偏振探测^[40,46]. 图 9(a) 是 GeSe 的偏振吸收光谱, 可以看到在 400—950 nm 的波长范围内对不同偏振方向的光有不一样的吸收强度, 其吸收系数比值在 532 nm 时为 1.09, 638 nm 时为 1.26, 808 nm 时有最大值 3.02, 三个波长下偏振光探测的二向色性比值分别为 1.09, 1.44 和 2.16. ZrS_3 属于准一维的各向异性光电材料, 图 9(b) 中展示了随着偏振光方向与 ZrS_3 纳米带 (b) 轴夹角由 0° 到 180° 变化时的吸收光谱图, 在 488 nm 波长处的光吸收各向异性特征最明显. 如图 9(c), 分别为 450 nm 激光和 532 nm 激光照射下的光电流等高线图, 其在 450 nm 激光照射下具有 1.73 的二向色比值.

在红外光区, 我们发现二维 GeSe 和 GeAs 都具备很好的面内各向异性. 制备成偏振光探测器后, GeSe 最佳的各向异性的光响应在短波近红外 808 nm 处^[40], 图 10(a) 展示了基于 GeSe 偏振光探测器在 808 nm 光照下的偏振光电流特性, GeSe 可以适用于近红外的偏振光探测器. 围绕另一种新型的二维半导体 GeAs , 实现了在可见光区和近红外区优异的偏振吸收与探测性能, 并且发现了在可见光区和红外光区的特殊光学翻转特性, 具有较高的二向色性比^[43]. 图 10(b) 为 GeAs 材料的偏振光吸收光谱图, 其吸收波长为 400—1370 nm. 在偏振吸收光谱中, 830 nm 的线偏振光的最大各向异性吸收比率为 1.42, 最强光吸收方向在 623 nm 波长时发生了反转, 反转角度为 80° . 图 10(c) 为 GeAs 在 520 nm 和 830 nm 线偏振光不同偏振角度照射下的光响应电流的极坐标图. 在 830 nm 波

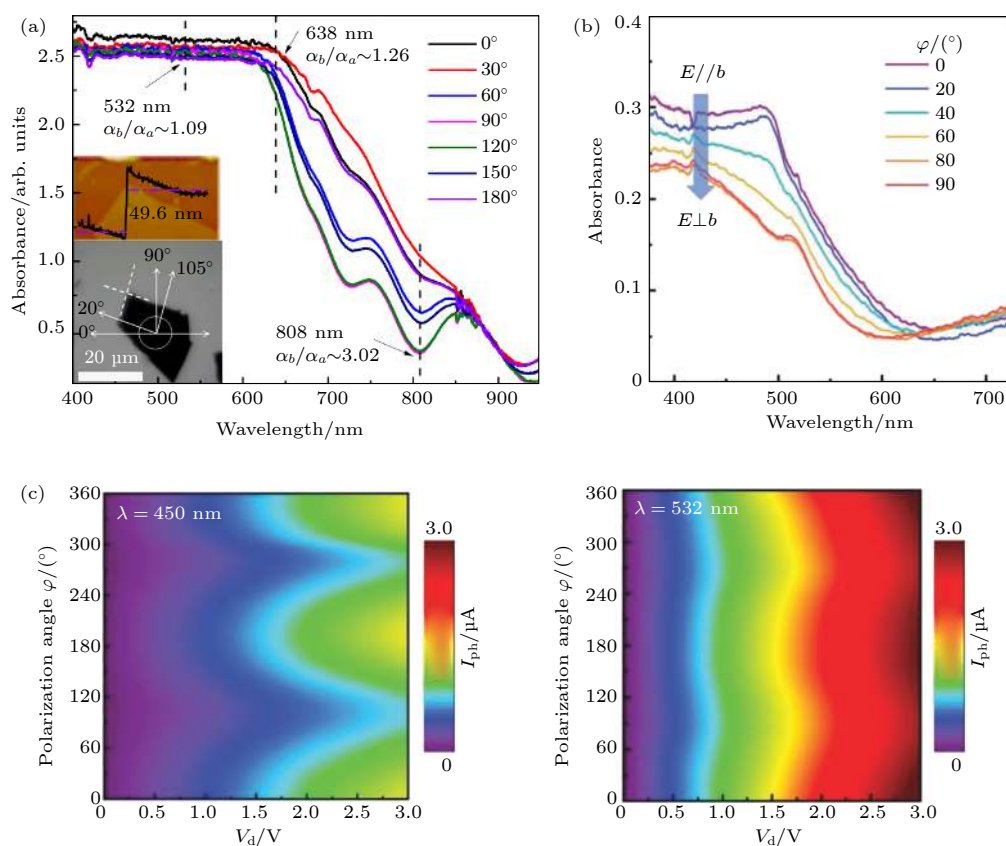


图 9 (a) GeSe 的偏振光吸收谱^[40]; (b) 不同方向的偏振光下准一维 ZrS₃ 纳米带的吸收光谱^[46]; (c) 准一维 ZrS₃ 纳米带在 450 nm 和 532 nm 的激光下的偏振光电流^[46]

Fig. 9. (a) Polarization-resolved absorption spectra of GeSe(reproduced with permission^[40], Copyright 2017, American Chemical Society); (b) absorption spectra of ZrS₃ nanoribbon under polarized light in different directions and (c) polarized photocurrent of ZrS₃ nanoribbon under 450 nm and 532 nm laser illumination(reproduced with permission^[46], Copyright 2019, John Wiley and Sons).

长的偏振光激发下, 其二向色性高达 4.4. 光响应极坐标图仍可以明确地观察到材料的最强响应极轴反转现象. 角度依赖的空间分辨光响应分布图如图 10(d) 所示, 该 GeAs 偏振光探测器的光响应主要基于材料于金属电极之间形成的肖特基势垒, 这是典型的肖特基光电二极管, GeAs 的贡献带来了其偏振光探测的能力.

在相关领域的研究基础上, 最近我们也对具有面内各向异性二维材料的光学特性和电学输运特性进行了一些总结, 希望能够对低维半导体材料和光探测器的未来发展提供参考^[23,28].

5 总结及展望

利用材料本征各向异性进行偏振光探测器的设计有利于实现高度集成化的器件、简化设计和降低生产成本, 一系列具有晶体结构各向异性的二维材料有希望用于未来的偏振光探测器. 本文介绍了以黑磷、黑砷、黑砷磷、锑稀、过渡金属二硫属化合

物、Ⅲ族硫属化合物、Ⅳ族硫属化合物、Ⅳ—Ⅴ族化合物及准一维材料为代表的总共七大类各向异性低维材料. 基于这些材料设计的偏振光探测器覆盖了从红外、可见到紫外光的各个波段. 同时通过将偏振光探测器设计成场效应晶体管、异质结或者 pn 结等特定结构可以有效抑制噪声、提高光响应强度和偏振探测能力. 然而基于这类低维半导体材料的偏振光探测器还有很多缺陷有待完善. 目前为止这类偏振光探测器的二向色比值最高在 10 左右, 这样的性能不能满足实际应用的需求. 其次, 二维材料的制备工艺还不能满足大规模工业生产, 其晶体的结晶度、缺陷的抑制及配套的加工工艺还不够理想. 接下来的研究应该把解决这两个问题放在首要位置. 可以通过表面修饰、应力工程或设计合适的器件结构等手段来提高低维半导体偏振光探测器的性能. 同时要进一步完善二维材料的生长工艺和开发新的更适合二维材料的微纳加工工艺, 以及拓展器件的成像功能. 同时, 开发与现用半导

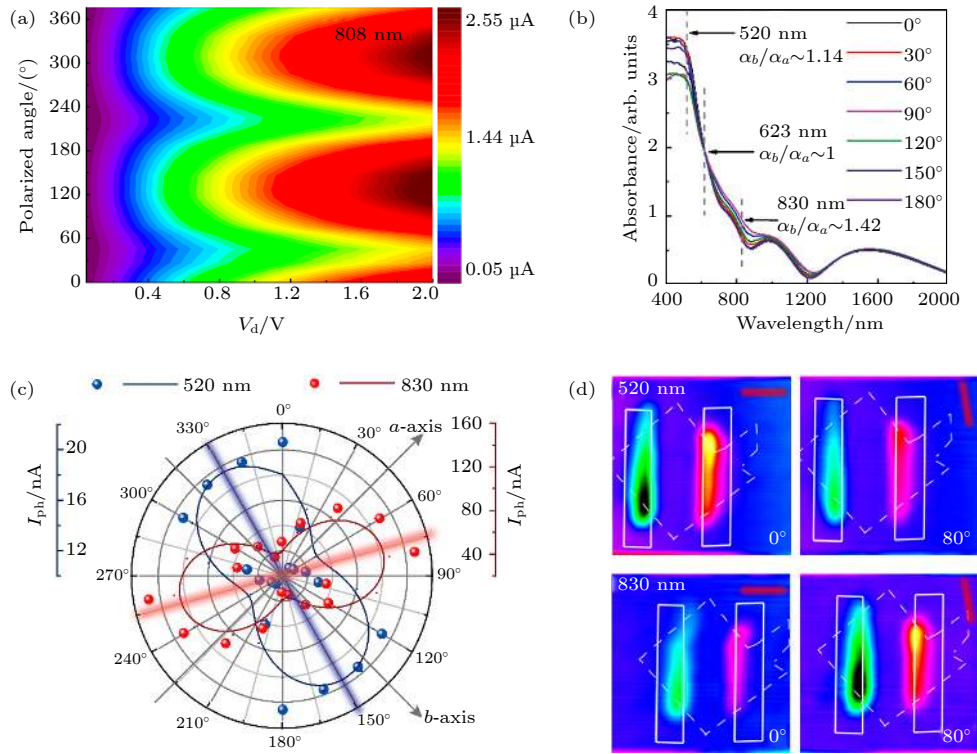


图 10 (a) GeSe 对 808 nm 光照的偏振光电流^[40]; (b) GeAs 偏振光吸收光谱图^[43]; (c) GeAs 在 520 nm 和 830 nm 偏振光照射下的光响应极坐标图^[43]; (d) GeAs 30 mV 栅压下角度依赖的空间分辨光响应分布图^[43]

Fig. 10. (a) Polarized photocurrent of GeSe under the 808 nm laser illumination(reproduced with permission^[40], Copyright 2017, American Chemical Society); (b) polarization-resolved absorption spectra of GeAs, (c) polarization-sensitive photocurrents plotted with the linear-polarization laser of 520 and 830 nm of GeAs in the polar coordinates, and (d) polarization-dependent photocurrent mapping of GeAs device under 30 mV gate voltage and the linear-polarization laser (reproduced with permission^[43], Copyright 2018, American Chemical Society).

体材料兼容的器件和工艺也尤为重要。预期通过一段时间的发展, 基于新型低维半导体材料的偏振光探测器及其阵列可以为现有偏振探测和成像技术的进行一定的补充, 并实现未来的实用化。

参考文献

- [1] Tyo J S, Goldstein D L, Chenault D B, Shaw J A 2006 *Appl. Opt.* **45** 5453
- [2] Doradla P, Alavi K, Joseph C S, Giles R H 2013 *J. Biomed. Opt.* **18** 090504
- [3] Duan J, Fu Q, Mo C, Zhu Y, Liu D 2013 *ISPD 2013—Fifth International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging* Beijing, China, August 21, 2013 p890813
- [4] Li J, Chen W, Xu W, Lu Y 2017 *Infrared Polarization Imaging Technology and Application* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p2 (in Chinese) [李军伟, 陈伟力, 徐文斌, 逯祎 2017 红外偏振成像技术与应用(北京: 科学出版社) 第2页]
- [5] Li L, Xiong D, Wen J, Li N, Zhu Z 2016 *Infrared Phys. Technol.* **79** 45
- [6] Li Q, Li Z, Li N, Chen X, Chen P, Shen X, Lu W 2014 *Sci. Rep.* **4** 6332
- [7] Sun R, Min L, Huang L 2014 *Asia Communications and Photonics Conference 2014* Shanghai, China, November 11, 2014 pATH3A.34
- [8] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V, Jung Y, Cha J, Das S, Xiao D, Son Y, Strano M S, Cooper V R, Liang L, Louie S G, Ringe E, Zhou W, Kim S S, Naik R R, Sumpter B G, Terrones H, Xia F, Wang Y, Zhu J, Akinwande D, Alem N, Schuller J A, Schaak R E, Terrones M, Robinson J A 2015 *ACS Nano* **9** 11509
- [9] Cui Y, Li B, Li J, Wei Z 2018 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **61** 016801
- [10] Zhang K, Fang X, Wang Y, Wan Y, Song Q, Zhai W, Li Y, Ran G, Ye Y, Dai L 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 5392
- [11] Luo W, Cao Y, Hu P, Cai K, Feng Q, Yan F, Yan T, Zhang X, Wang K 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1418
- [12] Zhong M, Zhou K, Wei Z, Li Y, Li T, Dong H, Jiang L, Li J, Hu W 2018 *2D Mater.* **5** 035033
- [13] Zhong M, Zhang S, Huang L, You J, Wei Z, Liu X, Li J 2017 *Nanoscale* **9** 3736
- [14] Zhong M, Xia Q, Pan L, Liu Y, Chen Y, Deng H X, Li J, Wei Z 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802581
- [15] Zhong M, Shen C, Huang L, Deng H X, Shen G, Zheng H, Wei Z, Li J 2019 *NPJ 2D Mater. Appl.* **3** 1
- [16] Lv Q, Yan F, Wei X, Wang K 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1700490
- [17] Wei X, Yan F G, Shen C, Lü Q S, Wang K Y 2017 *Chin. Phys. B* **26** 038504
- [18] Wei X, Yan F, Lü Q, Shen C, Wang K 2017 *Nanoscale* **9** 8388
- [19] Yan F, Zhao L, Patané A, Hu P, Wei X, Luo W, Zhang D,

- Lü Q, Feng Q, Shen C, Chang K, Eaves L, Wang K 2017 *Nanotechnology* **28** 27LT01
- [20] Lee C H, Lee G H, van der Zande A M, Chen W, Li Y, Han M, Cui X, Arefe G, Nuckolls C, Heinz T F, Guo J, Hone J, Kim P 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 676
- [21] Massicotte M, Schmidt P, Vialla F, Schädler K G, Reserbat-Plantey A, Watanabe K, Taniguchi T, Tielrooij K J, Koppens F H L 2015 *Nat. Nanotechnol.* **11** 42
- [22] Cui Y, Zhou Z, Li T, Wang K, Li J, Wei Z 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900040
- [23] Wang X, Cui Y, Li T, Lei M, Li J, Wei Z 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801274
- [24] Cao Y, Cai K, Hu P, Zhao L, Yan T, Luo W, Zhang X, Wu X, Wang K, Zheng H 2015 *Sci. Rep.* **5** 8130
- [25] Wang F, Wang Z, Jiang C, Yin L, Cheng R, Zhan X, Xu K, Wang F, Zhang Y, He J 2017 *Small* **13** 1604298
- [26] Yan F, Wei Z, Wei X, Lv Q, Zhu W, Wang K 2018 *Small Methods* **2** 1700349
- [27] Li L, Han W, Pi L, Niu P, Han J, Wang C, Su B, Li H, Xiong J, Bando Y, Zhai T 2019 *InfoMat.* **1** 54
- [28] Zhou Z, Cui Y, Tan P H, Liu X, Wei Z 2019 *J. Semicond.* **40** 061001
- [29] Venuthurumilli P K, Ye P D, Xu X 2018 *ACS Nano* **12** 4861
- [30] Chen Y, Chen C, Kealhofer R, Liu H, Yuan Z, Jiang L, Suh J, Park J, Ko C, Choe H S, Avila J, Zhong M, Wei Z, Li J, Li S, Gao H, Liu Y, Analytis J, Xia Q, Asensio M C, Wu J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800754
- [31] Chu F, Chen M, Wang Y, Xie Y, Liu B, Yang Y, An X, Zhang Y 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 2509
- [32] Lin Y C, Komsa H P, Yeh C H, Björkman T, Liang Z Y, Ho C H, Huang Y S, Chiu P W, Krashennnikov A V, Suenaga K 2015 *ACS Nano* **9** 11249
- [33] Liu F, Zheng S, He X, Chaturvedi A, He J, Chow W L, Mion T R, Wang X, Zhou J, Fu Q, Fan H J, Tay B K, Song L, He R-H, Kloc C, Ajayan P M, Liu Z 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 1169
- [34] Zhang E, Wang P, Li Z, Wang H, Song C, Huang C, Chen Z G, Yang L, Zhang K, Lu S, Wang W, Liu S, Fang H, Zhou X, Yan H, Zou J, Wan X, Zhou P, Hu W, Xiu F 2016 *ACS Nano* **10** 8067
- [35] Zhou W, Chen J, Gao H, Hu T, Ruan S, Stroppa A, Ren W 2019 *Adv. Mater.* **31** 1804629
- [36] Liu F, Shimotani H, Shang H, Kanagasekaran T, Zólyomi V, Drummond N, Fal'ko V I, Tanigaki K 2014 *ACS Nano* **8** 752
- [37] Yang S, Hu C, Wu M, Shen W, Tongay S, Wu K, Wei B, Sun Z, Jiang C, Huang L, Wang Z 2018 *ACS Nano* **12** 8798
- [38] Zhang Z, Yang J, Zhang K, Chen S, Mei F, Shen G 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 11288
- [39] Tian Z, Guo C, Zhao M, Li R, Xue J 2017 *ACS Nano* **11** 2219
- [40] Wang X, Li Y, Huang L, Jiang X W, Jiang L, Dong H, Wei Z, Li J, Hu W 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 14976
- [41] Yang Y, Liu S C, Wang X, Li Z, Zhang Y, Zhang G, Xue D J, Hu J S 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900411
- [42] Yang Y, Liu S C, Yang W, Li Z, Wang Y, Wang X, Zhang S, Zhang Y, Long M, Zhang G, Xue D J, Hu J S, Wan L J 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 4150
- [43] Zhou Z, Long M, Pan L, Wang X, Zhong M, Blei M, Wang J, Fang J, Tongay S, Hu W, Li J, Wei Z 2018 *ACS Nano* **12** 12416
- [44] Li L, Wang W, Gong P, Zhu X, Deng B, Shi X, Gao G, Li H, Zhai T 2018 *Adv. Mater.* **30** e1706771
- [45] Li L, Gong P, Sheng D, Wang S, Wang W, Zhu X, Shi X, Wang F, Han W, Yang S, Liu K, Li H, Zhai T 2018 *Adv. Mater.* **30** 1804541
- [46] Wang X, Wu K, Blei M, Wang Y, Pan L, Zhao K, Shan C, Lei M, Cui Y, Chen B, Wright D, Hu W, Tongay S, Wei Z 2019 *Adv. Elect. Mater.* **5** 1900419
- [47] Liu S, Xiao W, Zhong M, Pan L, Wang X, Deng H X, Liu J, Li J, Wei Z 2018 *Nanotechnology* **29** 184002
- [48] Hwang E, Sarma S D 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115449
- [49] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [50] Ling X, Huang S, Hasdeo E H, Liang L, Parkin W M, Tatsumi Y, Nugraha A R T, Puzos A A, Das P M, Sumpter B G, Geohegan D B, Kong J, Saito R, Drndic M, Meunier V, Dresselhaus M S 2016 *Nano Lett.* **16** 2260
- [51] Hong T, Chamlagain B, Lin W, Chuang H J, Pan M, Zhou Z, Xu Y Q 2014 *Nanoscale* **6** 8978
- [52] Yuan H, Liu X, Afshinmanesh F, Li W, Xu G, Sun J, Lian B, Curto A G, Ye G, Hikita Y, Shen Z, Zhang S C, Chen X, Brongersma M, Hwang H Y, Cui Y 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 707
- [53] Ye L, Wang P, Luo W, Gong F, Liao L, Liu T, Tong L, Zang J, Xu J, Hu W 2017 *Nano Energy* **37** 53
- [54] Bullock J, Amani M, Cho J, Chen Y Z, Ahn G H, Adinolfi V, Shrestha V R, Gao Y, Crozier K B, Chueh Y L 2018 *Nat. Photonics* **12** 601
- [55] Amani M, Regan E, Bullock J, Ahn G H, Javey A 2017 *ACS Nano* **11** 11724
- [56] Liu B, Köpf M, Abbas A N, Wang X, Guo Q, Jia Y, Xia F, Weihrich R, Bachhuber F, Pielhofer F, Wang H, Dhall R, Cronin S B, Ge M, Fang X, Nilges T, Zhou C 2015 *Adv. Mater.* **27** 4423
- [57] Castellanos-Gomez A, Vicarelli L, Prada E, Island J O, Narasimha-Acharya K L, Blanter S I, Groenendijk D J, Buscema M, Steele G A, Alvarez J V, Zandbergen H W, Palacios J J, van der Zant H S J 2014 *2D Mater.* **1** 025001
- [58] Gibaja C, Rodriguez-San-Miguel D, Ares P, Gómez-Herrero J, Varela M, Gillen R, Maultzsch J, Hauke F, Hirsch A, Abellán G, Zamora F 2016 *Angew. Chem., Int. Ed.* **128** 14557
- [59] Wu X, Shao Y, Liu H, Feng Z, Wang Y L, Sun J T, Liu C, Wang J O, Liu Z L, Zhu S Y, Wang Y Q, Du S X, Shi Y G, Ibrahim K, Gao H J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605407
- [60] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [61] Zhao Y, Xu K, Pan F, Zhou C, Zhou F, Chai Y 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1603484
- [62] Zhang X, Lai Z, Ma Q, Zhang H 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 3301
- [63] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [64] Mak K F, Shan J 2016 *Nat. Photonics* **10** 216
- [65] Li S L, Tsukagoshi K, Orgiu E, Samori P 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 118
- [66] Gong C, Zhang Y, Chen W, Chu J, Lei T, Pu J, Dai L, Wu C, Cheng Y, Zhai T, Li L, Xiong J 2017 *Adv. Sci.* **4** 1700231
- [67] Chenet D A, Aslan O B, Huang P Y, Fan C, van der Zande A M, Heinz T F, Hone J C 2015 *Nano Lett.* **15** 5667
- [68] Wolverson D, Crampin S, Kazemi A S, Ilie A, Bending S J 2014 *ACS Nano* **8** 11154
- [69] Hafeez M, Gan L, Li H, Ma Y, Zhai T 2016 *Adv. Mater.* **28** 8296
- [70] Song Q, Wang H, Pan X, Xu X, Wang Y, Li Y, Song F, Wan X, Ye Y, Dai L 2017 *Sci. Rep.* **7** 1758

- [71] Song Q, Wang H, Xu X, Pan X, Wang Y, Song F, Wan X, Dai L **2016** *RSC Adv.* **6** 103830
- [72] Zhong H X, Gao S, Shi J J, Yang L **2015** *Phys. Rev. B* **92** 115438
- [73] Jiang J, Liu Z K, Sun Y, Yang H F, Rajamathi C R, Qi Y P, Yang L X, Chen C, Peng H, Hwang C C, Sun S Z, Mo S K, Vobornik I, Fujii J, Parkin S S P, Felser C, Yan B H, Chen Y L **2017** *Nat. Commun.* **8** 13973
- [74] Wu Y, Mou D, Jo N H, Sun K, Huang L, Bud'ko S L, Canfield P C, Kaminski A **2016** *Phys. Rev. B* **94** 121113
- [75] Qi Y, Naumov P G, Ali M N, Rajamathi C R, Schnelle W, Barkalov O, Hanfland M, Wu S C, Shekhar C, Sun Y, Stüß V, Schmidt M, Schwarz U, Pippel E, Werner P, Hillebrand R, Förster T, Kampert E, Parkin S, Cava R J, Felser C, Yan B, Medvedev S A **2016** *Nat. Commun.* **7** 11038
- [76] Ho C H, Huang Y S, Tiong K K, Liao P C **1998** *Phys. Rev. B* **58** 16130
- [77] Cui F, Feng Q, Hong J, Wang R, Bai Y, Li X, Liu D, Zhou Y, Liang X, He X, Zhang Z, Liu S, Lei Z, Liu Z, Zhai T, Xu H **2017** *Adv. Mater.* **29** 1705015
- [78] Wen W, Zhu Y, Liu X, Hsu H P, Fei Z, Chen Y, Wang X, Zhang M, Lin K H, Huang F S, Wang Y P, Huang Y S, Ho C H, Tan P H, Jin C, Xie L **2017** *Small* **13** 1603788
- [79] Liu D, Hong J, Wang X, Li X, Feng Q, Tan C, Zhai T, Ding F, Peng H, Xu H **2018** *Adv. Funct. Mater.* **28** 1804696
- [80] Huang S, Tatsumi Y, Ling X, Guo H, Wang Z, Watson G, Puzos A A, Geohegan D B, Kong J, Li J, Yang T, Saito R, Dresselhaus M S **2016** *ACS Nano* **10** 8964
- [81] Niu C, Buhl P M, Bihlmayer G, Wortmann D, Blügel S, Mokrousov Y **2015** *Nano Lett.* **15** 6071
- [82] Hu P, Zhang J, Yoon M, Qiao X F, Zhang X, Feng W, Tan P, Zheng W, Liu J, Wang X, Idrobo J C, Geohegan D B, Xiao K **2014** *Nano Res.* **7** 694
- [83] Fei R, Li W, Li J, Yang L **2015** *Appl. Phys. Lett.* **107** 173104
- [84] Chang C, Wu M, He D, Pei Y, Wu C F, Wu X, Yu H, Zhu F, Wang K, Chen Y, Huang L, Li J F, He J, Zhao L D **2018** *Science* **360** 778
- [85] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, Sun H, Tan G, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G **2014** *Nature* **508** 373
- [86] Zhou X, Hu X, Zhou S, Zhang Q, Li H, Zhai T **2017** *Adv. Funct. Mater.* **27** 1703858
- [87] Zhou X, Hu X, Jin B, Yu J, Liu K, Li H, Zhai T **2018** *Adv. Sci.* **5** 1800478
- [88] Mortazavi B, Rabczuk T **2018** *Phys. E: Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **103** 273
- [89] Yang S, Yang Y, Wu M, Hu C, Shen W, Gong Y, Huang L, Jiang C, Zhang Y, Ajayan P M **2018** *Adv. Funct. Mater.* **28** 1707379
- [90] Li C, Wang S, Li C, Yu T, Jia N, Qiao J, Zhu M, Liu D, Tao X **2018** *J. Mater. Chem. C* **6** 7219
- [91] Fan Z, Chang P C, Lu J G, Walter E C, Penner R M, Lin C H, Lee H P **2004** *Appl. Phys. Lett.* **85** 6128
- [92] Wang J, Gudixen M S, Duan X, Cui Y, Lieber C M **2001** *Science* **293** 1455
- [93] Comini E, Baratto C, Faglia G, Ferroni M, Vomiero A, Sberveglieri G **2009** *Prog. Mater. Sci.* **54** 1
- [94] Gao L, Zeng K, Guo J, Ge C, Du J, Zhao Y, Chen C, Deng H, He Y, Song H, Niu G, Tang J **2016** *Nano Lett.* **16** 7446
- [95] Niu Y, Frisenda R, Flores E, Ares J R, Jiao W, Perez de Lara D, Sánchez C, Wang R, Ferrer I J, Castellanos-Gomez A **2018** *Adv. Opt. Mater.* **6** 1800351
- [96] Niu S, Joe G, Zhao H, Zhou Y, Orvis T, Huyen H, Salman J, Mahalingam K, Urwin B, Wu J **2018** *Nat. Photonics* **12** 392
- [97] Song H, Li T, Zhang J, Zhou Y, Luo J, Chen C, Yang B, Ge C, Wu Y, Tang J **2017** *Adv. Mater.* **29** 1700441
- [98] Ma Z, Chai S, Feng Q, Li L, Li X, Huang L, Liu D, Sun J, Jiang R, Zhai T, Xu H **2019** *Small* **15** 1805307
- [99] Tian N, Yang Y, Liu D, Liu X, Tan P H, Zhang D, Chang K, Li H, Zhao M, Li J R, Tang X, Zhang D, Zhang Z, Xiao W, Yan H, Zhang Y **2018** *ACS Nano* **12** 1712
- [100] Lai J, Liu Y, Ma J, Zhuo X, Peng Y, Lu W, Liu Z, Chen J, Sun D **2018** *ACS Nano* **12** 4055
- [101] Liu Y, Gu Q, Peng Y, Qi S, Zhang N, Zhang Y, Ma X, Zhu R, Tong L, Feng J, Liu Z, Chen J H **2018** *Adv. Mater.* **30** 1706402
- [102] Qiu G, Du Y, Charnas A, Zhou H, Jin S, Luo Z, Zemlyanov D Y, Xu X, Cheng G J, Ye P D **2016** *Nano Lett.* **16** 7364
- [103] Tong L, Duan X, Song L, Liu T, Ye L, Huang X, Wang P, Sun Y, He X, Zhang L, Xu K, Hu W, Xu J B, Zang J, Cheng G J **2019** *Appl. Mater. Today* **15** 203
- [104] Huang L, Huo N, Li Y, Chen H, Yang J, Wei Z, Li J, Li S S **2015** *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2483
- [105] Huang L, Li Y, Wei Z, Li J **2015** *Sci. Rep.* **5** 16448
- [106] Huang L, Tao L, Gong K, Li Y, Dong H, Wei Z, Li J **2017** *Phys. Rev. B* **96** 205303
- [107] Huo N, Kang J, Wei Z, Li S S, Li J, Wei S H **2014** *Adv. Funct. Mater.* **24** 7025
- [108] Li B, Huang L, Zhao G, Wei Z, Dong H, Hu W, Wang L W, Li J **2016** *Adv. Mater.* **28** 8271
- [109] Li B, Huang L, Zhong M, Huo N, Li Y, Yang S, Fan C, Yang J, Hu W, Wei Z, Li J **2015** *ACS Nano* **9** 1257
- [110] Li B, Huang L, Zhong M, Li Y, Wang Y, Li J, Wei Z **2016** *Adv. Elect. Mater.* **2** 1600298
- [111] Li B, Xing T, Zhong M, Huang L, Lei N, Zhang J, Li J, Wei Z **2017** *Nat. Commun.* **8** 1958
- [112] Li Y, Huang L, Li B, Wang X, Zhou Z, Li J, Wei Z **2016** *ACS Nano* **10** 8938
- [113] Li Y, Wang Y, Huang L, Wang X, Li X, Deng H X, Wei Z, Li J **2016** *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 15574
- [114] Li Y, Wei Z, Li J **2015** *Appl. Phys. Lett.* **107** 112103
- [115] Liu J, Liu X, Chen Z, Miao L, Liu X, Li B, Tang L, Chen K, Liu Y, Li J, Wei Z, Duan X **2019** *Nano Res.* **12** 463
- [116] Liu S, Huang L, Wu K, Wei Z, Huang B, Meng X, Tongay S, Liu J, Li J, Chen H **2016** *Appl. Phys. Lett.* **109** 112102
- [117] Pan L, Huang L, Zhong M, Jiang X W, Deng H X, Li J, Xia J B, Wei Z **2018** *Nanoscale* **10** 22196
- [118] Wang X, Huang L, Peng Y, Huo N, Wu K, Xia C, Wei Z, Tongay S, Li J **2016** *Nano Res.* **9** 507
- [119] Wang Y, Zhou W X, Huang L, Xia C, Tang L M, Deng H X, Li Y, Chen K Q, Li J, Wei Z **2017** *2D Mater.* **4** 025097
- [120] Xiong W, Xia C, Du J, Wang T, Zhao X, Peng Y, Wei Z, Li J **2017** *Phys. Rev. B* **95** 245408
- [121] Zhong M, Wang X, Liu S, Li B, Huang L, Cui Y, Li J, Wei Z **2017** *Nanoscale* **9** 12364
- [122] Yan Y, Xiong W, Li S, Zhao K, Wang X, Su J, Song X, Li X, Zhang S, Yang H, Liu X, Jiang L, Zhai T, Xia C, Li J, Wei Z **2019** *Adv. Opt. Mater.*

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang
**Recent progress in polarization-sensitive photodetectors based
on low-dimensional semiconductors^{*}**

Wei Zhong-Ming[†] Xia Jian-Bai

(*State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,*

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 29 June 2019; revised manuscript received 12 August 2019)

Abstract

Polarized photodetection technology has good application value in the fields of remote sensing imaging, environmental monitoring, medical detection and military equipment. Polarized photodetectors based on low-dimensional materials can use the natural anisotropy of materials to detect polarized information. Some two-dimensional materials have strong in-plane anisotropy due to their low-symmetrical crystal structure, such as black-phosphorus, black-arsenic, ReS₂, GaTe, GeSe, GeAs, and TiS₃. These anisotropic two-dimensional materials are appropriate for the working medium of polarized photodetectors. Numerous researchs focused on polarized photodetectors with different materials and device structures and our works are introduced. Polarized photodetectors based on such low-dimensional materials have realized a broadband photodetection, including ultraviolet, visible, and infrared lights.

Keywords: photodetectors, polarization, low-dimensional semiconductors, two-dimensional

PACS: 32.10.Dk, 32.30.Jc, 42.25.Ja, 85.60.Dw

DOI: [10.7498/aps.68.20191002](https://doi.org/10.7498/aps.68.20191002)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61622406).

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

黄-里斯因子及其在阐释固体有关 光学性质的关键作用

徐士杰

Huang-Rhys factor and its key role in the interpretation of some optical properties of solids

Xu Shi-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 166301 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191073

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191073>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Eu³⁺掺杂CaMoO₄微米荧光粉发光性质的研究

Luminescence properties of Eu³⁺ doped CaMoO₄ micron phosphors

物理学报. 2015, 64(10): 107803 <https://doi.org/10.7498/aps.64.107803>

晶格弛豫方法研究PbSe量子点的带内弛豫过程

Intraband relaxation process in PbSe quantum dot studied by lattice relaxation method

物理学报. 2019, 68(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190187>

含磷酸胍基间作用的磷酸双乙酸胍晶体电子结构与光学性质研究

Electronic structure and optical properties of phosphate bis-guanidinoacetate crystal containing guanidine phosphate interaction

物理学报. 2019, 68(6): 064210 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181627>

钛酸钡的光学性质及其体积效应

Optical properties of BaTiO₃ and its volume effects

物理学报. 2019, 68(8): 087801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182087>

电子-声子相互作用对平行双量子点体系热电效应的影响

Influences of electron-phonon interaction on the thermoelectric effect in a parallel double quantum dot system

物理学报. 2015, 64(7): 077301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.077301>

光学体系宏观-微观纠缠及其在量子密钥分配中的应用

Macro-micro entanglement in optical system and its application in quantum key distribution

物理学报. 2015, 64(14): 140303 <https://doi.org/10.7498/aps.64.140303>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

黄-里斯因子及其在阐释固体有关光学性质的关键作用*

徐士杰†

(香港大学物理系, 深圳研究院, 香港特别行政区)

(2019 年 7 月 15 日收到; 2019 年 8 月 14 日收到修改稿)

1950 年黄昆先生与 A. Rhys(里斯, 黄昆先生夫人, 中文名李爱扶)发表了 F-中心的光吸收与非辐射跃迁理论的论文, 这一论文被公认为是处理电子-声子相互作用在固体缺陷光吸收的先驱开创性量子理论工作, 其中首先由黄昆先生所推导和明确的一个用于表征电子-声子耦合强度的无量纲因子, 被广泛采用和推崇为黄-里斯因子 (Huang-Rhys factor), 也被简称为 S 因子. 本文试图总结黄-里斯因子的物理内涵, 以及它在阐释几种固体有关光学性质中的关键作用, 包括在深缺陷中心发光以及带边浅杂质束缚激子发光中的支配作用. 研究发现, 在不同性质的固体材料中, 电子(激子)-声子耦合强度可以分为极弱耦合(黄-里斯因子远远小于 1)、中等耦合(黄-里斯因子在 1—5 之间)以及强耦合(黄-里斯因子远远大于 1)等几种情况. 限于篇幅及个人理解, 本文仅讨论 GaN 各种带边激子、二维单原子层半导体激子、无机卤族钙钛矿纳米晶片激子以及金刚石单晶中 NV 复合中心等极弱及中等强度耦合等几种情况, 以纪念黄昆先生诞辰百周年.

关键词: 声子-电子相互作用, 黄-里斯因子, 固体光学性质, 发光**PACS:** 63.20.kd, 78.20.-e, 78.30.Fs, 78.55.-m**DOI:** 10.7498/aps.68.20191073

1 黄-里斯因子及物理内涵

黄昆先生与 A. Rhys(这里译成里斯)于 1950 年在英国皇家学会院刊 A 第 204 卷上发表了题目为“Theory of Light Absorption and Non-radiative Transitions in F-Centres”的论文^[1]. 论文甫一发表即受到学者的重视^[2,3], 并被 O'Rourke 在其论文中开篇首语评价为首个关于 F-中心光吸收的仔细量子力学计算^[3]. 所谓 F-中心源自德文 Farbe center, 德语 Farbe 即英文 color 之意. 它是一种晶体点缺陷, 如晶体中的阳离子空位, 那里被一个或多个未配对的电子所占据. F-中心之所以被称为 color center, 中文即“色心”, 是因为德国学者最先发现原本透明的晶体在有缺陷的情况下会呈现出

一定颜色.

黄先生在与 Rhys 合写的这篇论文中不但导出了 S 因子表达式, 而且首先明确 S 因子是其理论处理中的最重要参数^[1]. 鉴于 S 因子的关键作用, 这里不妨重复一下黄先生导出的表达式:

$$S = \frac{\hbar\nu_a}{2\omega_1^3} \sum_{\lambda} \int (A''_{y\lambda} - A'_{y\lambda})^2 dy, \quad (1)$$

其中 ν_a 是晶体原胞体积; $\omega_1 = (\varepsilon_0/\varepsilon_\infty)^{\frac{1}{2}}\omega_0$, ε_0 是晶体的静态介电常数, ε_∞ 是晶体的高频介电常数, ω_0 是晶体的远红外色散频率, 即声子角频率.

黄先生最终推导出了 F-中心光吸收系数:

$$\alpha(\nu) = A\nu \exp[-S(2\bar{n}+1)] \left(\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}}\right)^{\frac{1}{2}p} \times I_p\left(2S\sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)}\right), \quad (2)$$

* 国家自然科学基金(批准号: 11374247)和深圳市科技创新基础研究(批准号: JCYJ20170818141709893)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sjxu@hku.hk

其中 ν 为光子频率; A 是一个常数; $\bar{n} = \{\exp[\hbar\omega_1/k_B T] - 1\}^{-1}$ 是统计平均声子数, 为晶体温度的函数; I_p 是贝塞尔函数.

由于多声子参与光跃迁理论的重要性的普遍性, 当然也由于问题本身因多体参与而具有的复杂性, 后来不少学者已经或者现在仍然在致力于理论及处理方法的进一步发展, 如不同声子模广泛参与的多声子跃迁以及更为普遍的理论处理方法 [2-5], 但基本原理已经确立 [6-8], 尤其是其中黄-里斯因子在理论和实践中的关键重要性得以确立和广泛承认 [9-13]. 实际上, 按照黄先生的说法, 多声子跃迁理论的基本思想是十分简单的 [8]. 多声子跃迁是指在固体中电子跃迁过程中, 同时发射或吸收多个声子. 由于电子跃迁是发生在晶体晶格中, 而晶格则一直处于波动状态, 晶格整体振动波的量子化即是声子. 因此, 电子的跃迁自然会受到晶格波动的影响. 也就是说, 在考虑电子在晶格波动状态下的跃迁时, 就不得不考虑声子的作用. 但是在用量子跃迁理论来处理有电子-声子相互作用下的电子跃迁时, 数学处理如此的一个多体问题还是相当复杂和困难的. 比如, 晶格振动波函数和电子波函数以及它们之间耦合之后的波函数等难以准确求解, 尤其是在存在晶格缺陷以及需要考虑激子 (电子空穴耦合对) 效应的情况下, 问题的处理变得更加复杂和困难 [14-16].

由于电子和构成晶格的原子核之间的质量相差悬殊, 人们可以采用绝热近似 (adiabatic approximation 或称为 Born-Oppenheimer approximation) 方法来处理电子-声子耦合系统. 在这种近似下, 总的波函数可以写成电子波函数与声子波函数的乘积形式. 对于晶格振动或声子的处理一般都采用简谐振动近似, 即晶格振动的哈密顿量写成谐振子的形式 [8]. 对于电子-声子之间的耦合, 一般也都处理成线性耦合 [1,8]. 在这样的近似下, 晶格振动哈密顿量及波函数将只是一个位移坐标 Q_m 的函数, 这里指标 m 代表不同的声子模. 相应地, 电子态的本征波函数也将只取到 Q_m 的线性项. 不难证明, 在这样的近似处理下, 电子态对晶格振动的影响只是使各振动膜的位移坐标零点发生一定的偏移, 导致所谓最基本形式的晶格弛豫 [8]. 黄昆先生首先考虑所有振动模都具有相同频率的简单模型, 之所以这样做, 是因为这样做不仅有利于理解问题以及简化理论处理, 而且在很多实际应用问题中正是这个最简单模型的结果是最有用的 [8].

现在考虑光跃迁发生在两个电子态 i 和 j 之间. 注意由于电子-声子之间的耦合, 光跃迁会伴随晶格弛豫的发生. 这样的晶格弛豫可以用 Δ_{ji} 来表示. 假设与电子发生相互作用的振动膜数目 N 很大, 而且它们的频率相同 (ω_0 , 或许可称为单一频率近似). 最终黄-里斯因子可以表达为

$$S = \frac{1}{N} \sum_m \left(\frac{\omega_0}{2\hbar} \right) \Delta_{jim}^2. \quad (3)$$

很明显, 黄-里斯因子与电子态光跃迁中所发生的晶格弛豫的大小密切相关. 如果我们以声子特征能量 $\hbar\omega_0$ 乘以黄-里斯因子, 将得到新表达式为

$$S\hbar\omega_0 = \sum_m \frac{1}{2} \omega_0^2 \left(\frac{\Delta_{jim}}{\sqrt{N}} \right)^2. \quad (4)$$

上式中 $\Delta_{jim}/\sqrt{N} = (\Delta_{jm} - \Delta_{im})/\sqrt{N}$ 代表电子态从 j 态到 i 态发生光跃迁所引起的晶格振动坐标原点的位移. 所以 (4) 式表明 $S\hbar\omega_0$ 正好等于光跃迁中所伴随的晶格弛豫的弹性能变化. 实际上, (4) 式或许可以更简洁地表示为 $S\hbar\omega_0 = \Delta E$ [7]. 鉴于 S 因子鲜明的物理意义, 以及它在理论阐释固体色心光谱、多声子非辐射复合跃迁等物理过程中的核心作用, 它通常被用来划分电子-声子耦合的几种状况, 如当 $S \gg 1$, 电子-声子耦合被定性为强耦合状况, 反之当 $S \ll 1$ 被定性为弱耦合状况. 在绝大多数处理中, S 因子被当成一个经验参数, 因为包括康登近似 (Condon approximation) 等多重近似在黄先生的理论处理中所使用. 自黄先生的工作之后, 不少后来的国外理论学者试图对黄-里斯因子进行更深入和细致的量子理论处理, 其中包括不少著名学者如 Toyozawa [17], Duke 和 Mahan [18] 等. Ridley [19] 在不使用康登近似的情况下对固体中电子的多声子非辐射复合跃迁进行了量子力学计算, 他发现使用康登近似可能显著低估了多声子非辐射复合跃迁几率. 其实 Kovarskii [20] 更早的理论工作已经发现, 不使用康登近似所获得的理论多声子非辐射复合跃迁几率显著增加. 以色列学者则理论预测了几种立方晶体结构主体材料中 Co^{2+} 离子的黄-里斯因子与主体材料德拜温度以及晶格常数的依赖关系 [21]. 而对于束缚在浅施主和受主杂质的激子, Ungier 等 [22] 理论推导出了它们的黄-里斯因子表达式:

$$S = \frac{e^2}{a\hbar\omega_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \cdot X(\sigma), \quad (5)$$

其中 e 是电子电荷; ε_∞ 是晶体高频介电常数, ε_0 是

晶体静态 (低频) 介电常数; $a = \hbar^2 \epsilon_0 / e^2 m_{e(h)}$ 是施主 (受主) 的有效玻尔半径, $m_{e(h)}$ 是电子 (空穴) 的有效质量; 而 $X(\sigma)$ 是一个随参数 $\sigma = m_e / m_h$ 单调增加的函数. 很显然, 在其他参数不变的情况下, 杂质的有效玻尔半径越小, 束缚激子的 S 因子越大. 如此的理论预测已在极性六方氮化镓晶体中得到了实验验证 [23].

黄先生及其他理论学者都已经证明, 在低温极限情况下, 例如晶格热能量远远小于纵光学 (LO) 声子特征能量 ($k_B T \ll \hbar \omega_0$), 则多声子发光谱线的强度分布基本上是一个泊松分布 [8]. 当然, 对于这样一个固体物理中极其复杂的多体问题, 各种近似处理一般都在所难免. 这里我们采用 Ungier 等 [22] 在处理束缚于晶格内浅杂质的激子复合准粒子与晶格纵光学声子互作用的发光理论公式来做进一步的分析和讨论. 根据他们的理论推导, 发射 m 个 LO 声子的浅杂质束缚激子的发光谱线强度可表达为

$$I_m = \frac{4\sqrt{\epsilon_\infty}}{3c^3} |\vec{M}|^2 (\omega_{ZPL} - m\omega_0)^4 P_m(S),$$

$$m = 0, 1, 2, 3 \cdots, \quad (6)$$

$$P_m(S) \equiv \frac{S^m}{m!} e^{-S}. \quad (7)$$

(7) 式即为泊松分布, $\hbar \omega_{ZPL}$ 即是所谓零声子线 (ZPL) 的光子能量, $\vec{M}$ 为束缚激子的电偶极子跃迁矩阵元. 注意 (6) 和 (7) 式所给出的谱线强度仅仅是高度, 因为这样的理论谱线的宽度是零. 很显然, 黄-里斯因子是决定发光谱线强度分布的最主要参数. 由于一般情况下 $\omega_{ZPL} \gg \omega_0$, 当束缚激子的电偶极子跃迁矩阵元是个慢变函数或者常数时, 我们容易得到一个近似结果 $I_m / I_{m-1} \approx S / m$, 特别是 $I_1 / I_0 \approx S$ [23]. 也就是说, 一阶声子伴线与零声子线强度 (高度) 比值近似等于黄-里斯因子, 这一结论为我们实验测定黄-里斯因子奠定了理论基础. 在接下来的分析和讨论环节, 我们将从实验结果来验证黄-里斯因子在决定一些固体光学性质中的关键作用.

2 氮化镓带边束缚激子的黄-里斯因子

首先从宽禁带半导体氮化镓 (GaN) 的带边束缚激子的发光谱线开始讨论. 作为第三代宽禁带半导体的典型代表材料, GaN 在新一代高温、高速、

大功率电子器件以及固态照明技术革命中的重要性不言而喻. 它的典型晶体结构是六方纤锌矿结构 (hexagonal wurtzite structure), 其中氮原子作六方密堆积, 而镓原子则填充在氮原子构成的四面体空隙中. 这样的六方 GaN 的低温禁带宽度约为 3.5 eV [24], 自由激子结合能约为 25 meV [25]. 同时, 六方结构的 GaN 由于其晶体结构的非中心对称性而展现出极性和压电特性, 这也导致其中电子与 LO 声子的耦合最为突出. 例如, GaN 自由激子发光谱线中可观察到多达 6 阶的 LO 声子伴线 (replicas, 或叫 sidebands (侧带)) [26].

这里实验所测的 GaN 是一个高质量的非故意掺杂的外延片, 用金属有机物气相沉积 (MOCVD) 方法生长于蓝宝石衬底上. 该 GaN 外延层的生长厚度约为 4 μm . 进行光致发光 (PL) 谱测量所用的激发光是氦镉 (He-Cd) 激光器的 325 nm 激光线, 样品低温的获得是在牛津仪器 Spectromag 变温超导磁场系统中实现的, 而荧光信号的色散与探测则是在具有焦距长度为 2 m 的超高分辨单色仪 (McPHERSON 20621) 及日本滨松 R-928 光电倍增管系统上实现的 [27]. 为提高荧光信号的信噪比, 我们使用了标准的锁相放大技术 (Standard Research R830). 图 1 所示为实验测得的该 GaN 样品在 $T = 1.5$ K 低温时的 PL 谱. 注意, 图 1 的竖坐标采用对数坐标, 以凸显各激子发光峰的 LO 声子伴线. 从图 1 所示的光谱看, 高质量 GaN 外延层的主要带边发光由 A 带浅施主束缚激子 (D^0X_A)、表面类受主缺陷束缚激子 (SX_A) 及自由激子 (FX_A) 构成. 除此之外, B 带自由激子峰 (FX_B) 尽管很弱, 但还是能清晰分辨. 这反映六方纤锌矿半导体的价带结构有分离的重空穴和轻空穴带 (通常称为 A 带和 B 带). 至于自旋轨道耦合导致的第三个空穴 C 带, 由于光生载流子的快速弛豫到低能位的 A 带和 B 带, 所以一般在荧光谱中都观察不到. 对于 B 带自由激子发光, 我们通过采用近共振激发的方式可以大大增强其相对发光强度 [28], 从而可以对轻空穴激子进行深入研究. 除了轻空穴激子发光峰, 还有一个位于 SX_A 峰低能侧的弱发光峰, 它是所谓双电子卫星峰 (two-electrons satellite, TES), 是由一个束缚于中性施主的激子中的电子与中性施主中的一个电子双双参与的多体发光所产生. 进一步的研究表明, 所谓 TES 跃迁其实是一种独特的俄歇型多体辐射复合跃迁 [29]. 这里主要讨论 GaN 各种带边激子与

LO 声子的耦合现象. 经室温拉曼散射测量, 六方结构 GaN 的 LO 声子特征能量约为 92 meV (737.9 cm^{-1})^[30]. 由于六方 GaN 的非中心对称性晶体结构及电极性, 占主导地位的电子-声子耦合是电子 (激子) 与 LO 声子的耦合. 因此, 如图 1 所示, 可观察到各个激子峰的 LO 声子伴线. 图中“-1LO”和“-2LO”分别表示各激子峰的一阶和二阶 LO 声子伴线. LO 声子的特征能量 92 meV 也在图中标出.

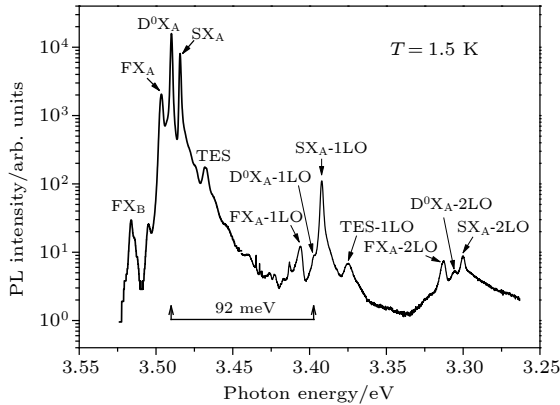


图 1 GaN 的 1.5 K 低温带边 PL 谱 其中中性施主束缚激子发光峰 (D^0X_A) 最强, 其次是 A 带表面类受主缺陷束缚激子发光峰 (SX_A) 以及 A 带自由激子发光峰 (FX_A); 低于这些主要发光峰分别为一个及两个 LO 声子能量处的发光峰分别为它们的一阶和二阶 LO 声子侧带; 除这些主要发光峰以及它们的声子侧带外, A 带施主束缚激子的双电子跃迁卫星峰 (TES) 以及 B 带自由激子发光峰 (FX_B) 仍能分辨

Fig. 1. PL spectrum of the GaN sample at 1.5 K. Three peaks, namely D^0X_A , SX_A , and FX_A are the main structures in the PL spectrum. Their first- and second-order LO phonon sidebands are clearly seen and located at lower energy of one and two LO phonon energy, respectively, due to the simultaneous emission of one and two LO phonons. In addition to these distinctive structures, TES and FX_B peaks can be also resolved.

根据前面所述的理论公式 (6) 可知, 极低温下浅杂质束缚激子的发光谱线, 包括所谓零声子线与各阶 LO 声子伴线之间的高度强度基本满足一个泊松分布规律. 依据这个规律, GaN 浅杂质束缚激子的黄-里斯因子可以由一阶声子伴线与零声子线的高度比来确定. 图 2 给出了所测得的各个带边激子发光峰 0 阶、1 阶和 2 阶 LO 声子伴线的高度. 可用实验测量的一阶声子伴线与零阶声子线的高度比值确定黄-里斯因子. 很明显, GaN 各种带边激子的黄-里斯因子均远小于 1, 皆属于极弱耦合的情况. 即使其中最大的表面受主所束缚的激子, 其

S 因子也仅约为 1.37×10^{-2} . 而施主束缚激子的 S 因子仅为万分之五大小, 远小于表面受主型缺陷束缚激子的 S 因子. 根据 (5) 式, 这是可以合理解释的. 因为受主空穴的有效质量一般远大于施主电子的有效质量, 使得受主的有效玻尔半径远小于施主的有效玻尔半径, 所以受主所束缚激子的黄-里斯因子就相对大得多. 也如理论所预测的那样, 浅杂质束缚激子的谱线强度分布基本符合泊松分布. 我们还研究了 GaN 杂质束缚激子谱线相对强度在低温区内随温度的变化关系, 发现一阶声子伴线与零声子线高度比的平方随温度上升呈线性变化, 与 Hopfield 的理论预测相一致^[5,23]. 但自由激子谱线的温度依赖则明显偏离该理论预测, 原因是自由激子的动能在声子辅助的辐射复合机制中起了重

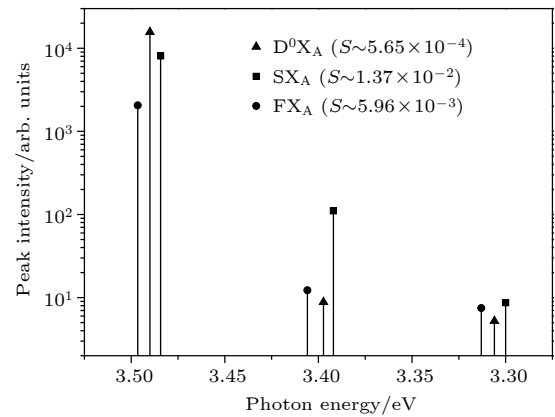


图 2 GaN 各个激子发光谱线及声子伴线峰值强度实验值, 它们的黄-里斯因子由一阶声子伴线与零声子线的高度比值给出很显然, 在低端低温下, GaN 各种激子与 LO 声子的相互作用十分微弱, 即使其中最强的表面缺陷束缚激子的黄-里斯因子也仅有百分之一左右; 这些结果表明, 在极端低温条件下, 伴随 GaN 各种激子辐射复合的晶格弛豫非常小; 但是如此的结论并不一定适用于中高温情况, 因为激子-声子相互作用可能是一个温度的强函数, 尤其是对于自由激子而言

Fig. 2. Experimental peak-intensity values of various excitonic luminescence lines of GaN at 1.5 K. Huang-Rhys factors of various excitons are simply determined by the peak-intensity ratios of the first-order LO phonon sidebands and their respective ZPL lines. Clearly, the coupling strength of various excitons with LO phonons is very weak at 1.5 K. For example, the Huang-Rhys factor of acceptor-like surface-defect bound excitons was only $\sim 1.37 \times 10^{-2}$, suggesting that very small amount of lattice relaxation occurs during the radiative recombination of various excitons of GaN at extremely low temperatures. However, it is worth pointing out that such concluding point may not be valid at medium and high temperatures because the interactions between exciton and phonon could be a strong function of temperature, especially for free excitons.

要作用, 我们不得不用更复杂的量子理论如格林函数来处理自由激子-LO 声子-光子之间的互作用及光谱 [14–16].

3 二维 WS₂ 单原子层半导体的激子-声子互作用

受石墨烯单原子层材料优异性质研究的启发, 近年来其他二维单原子层材料也得到了重视和重要发展. 其中 WS₂ 单原子层二维半导体就是一个重要例子 [31,32]. 与其体单晶以及两层或两层以上的多层结构的电子结构不同, 单原子层 WS₂ 是一种直接带隙半导体, 即使在室温下都展现出杰出的发光特性 [33]. 我们曾研究了用“top-down”和“bottom-up”两种方法所制备的 WS₂ 单原子层的光学特性 [34], 并观察到光致掺杂效应 [35]. 在这里我们集中讨论二维 WS₂ 单原子层半导体的带边激子与声子的互作用, 特别是探讨这种互作用在带边激子发光峰位随温度变化中的作用. 我们将采用 O'Donnell 与 Chen [36] 所建议的三参数理论公式, 通过拟合实验数据, 以确定自由激子与缺陷束缚激子在它们的发光峰位随温度变化所展现出的有效黄-里斯因子 [36].

这里我们实验所采用的样品是用手工剥离方法从体单晶所得到的 WS₂ 单原子层薄片, 其光学照片及室温拉曼光谱可参考已发表文献 [37]. 样品的变温 PL 谱是在 Renishaw inVia 共焦显微拉曼光谱仪上完成的, 激发光是一个氩离子气态激光器的 514.5 nm 激光线, 激发光以及荧光信号都是通过一个 50 倍的显微镜镜头进行的. 为尽量减少激光可能对单原子层样品所造成的严重影响 [34,35], 我们在进行变温 PL 谱测量时使用的激光功率仅为 30 μ W. 由于共焦显微镜的高效收光效率, 即使在这样微弱功率激光激发下, WS₂ 单原子层的发光在室温下仍能被系统采集和探测到足够好的荧光信号, 如图 3 所示. 样品的变温实验是在能与显微镜集成的 Linkam 液氮冷却变温系统上实现的.

图 3 所示为测得的 WS₂ 单原子层二维半导体的变温 PL 谱, 变温范围是从 80 K 到 300 K. 双发光峰结构在 270 K 以下温度清晰可辨. 依据两个发光峰的能位、谱型、低温激发强度依赖以及温度依赖行为等, 我们将能位高一些的发光峰判定为自由激子发光, 而能位较低的发光峰则是缺陷束缚激子发光 [35,37]. 在图 3 中, 由虚画线标出两个发光峰

峰位随温度的变化趋势. 很显然, 随着晶格温度上升, 它们都呈现出单调红移 (向低能方向移动) 行为.

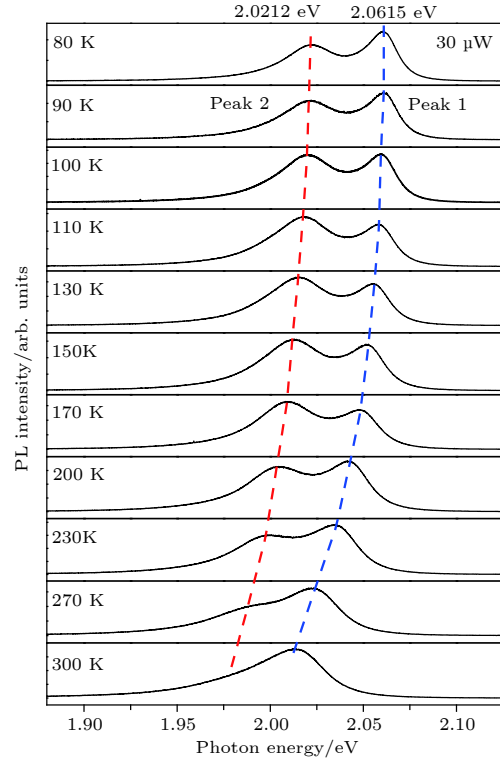


图 3 WS₂ 单原子层二维半导体的变温 PL 谱. 双发光峰及其峰位随温度向低能方向移动 (红移) 趋势清晰可辨, 而如此的带边发光峰峰位随温度红移的规律有可能是激子-声子耦合造成的.

Fig. 3. Variable-temperature PL spectra of the WS₂ monolayer semiconductor. Double PL peaks can be well resolved. The red-shift temperature dependence of their peak positions is clearly seen. Note that the red-shift dependence of peak positions of the two emission peaks may be due to the exciton-phonon coupling.

为了更清晰地反映两个发光峰随温度的红移行为, 图 4 给出了从图 3 中所读出的发光峰位 (方块与圆点) 随温度的变化趋势. 如前文所述, 我们采用 O'Donnell 与 Chen 所建议的三参数经验公式, 对实验数据进行了拟合, 所获得的拟合曲线如图 4 中实线所示. 考虑电子-声子耦合是造成半导体能带随温度红移的主要机制, O'Donnell 与 Chen 建议了一个三参数理论公式:

$$E_g(T) = E_g(0) - S \cdot \langle \hbar\omega \rangle \left(\coth \left(\frac{\langle \hbar\omega \rangle}{2k_B T} \right) - 1 \right), \quad (8)$$

上式中 $E_g(0)$ 即为 $T = 0$ 时晶体的禁带宽度, $\langle \hbar\omega \rangle$ 代表平均或有效的声子能量, S 参数即为黄-里斯因子.

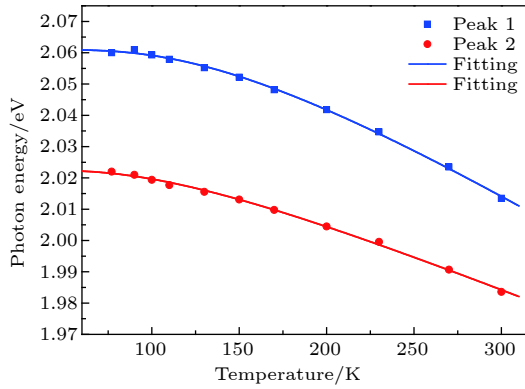


图4 WS_2 单原子层二维半导体的两个发光峰位(方块和圆点)随温度的变化趋势, 实线是用 O' Donnell 与 Chen^[36] 所建议的电子-声子耦合所引起的带隙红移三参数理论公式所得到的拟合曲线

Fig. 4. PL Peak positions (filled squares and circles) of the WS_2 monolayer semiconductor vs. temperature. Solid lines are the fitting curves with the bandgap red-shift formula due to electron-phonon coupling suggested by O' Donnell and Chen^[36].

如图4所示, 实验数据和理论拟合曲线符合得非常好. 拟合所用的三参数值在表1中列出. 可以看出, 缺陷束缚激子的有效黄-里斯因子和声子能量均小于自由激子的相应值. 两个有效声子能量虽接近但小于 WS_2 单原子层的平面内 (in-plane) 及平面外 (out-of-plane) 振动模的特征能量^[37]. 较小的黄-里斯因子以及较小的有效声子能量导致缺陷束缚激子的发光峰位随温度变化具有较小的红移速率, 尤其是在温度较高时, 可以比较清楚地看到如此的变化趋势. 这个实验表明, 即使在单薄如单原子层的晶体物质内, 晶格振动对于其光学性质仍然有着显著的影响, 这对于发展二维单原子层材料电子和光子器件是必须要考虑的因素.

表1 用(8)式拟合实验点所用的三参数值

Table 1. Values of the three parameters adopted in the fitting to the temperature dependence of peak positions with Eq. (8).

Peak	$E_g(0)/\text{eV}$	S	$\langle \hbar\omega \rangle / \text{meV}$
1	2.0610 ± 0.0004	2.1046 ± 0.0972	38.7739 ± 1.9522
2	2.0225 ± 0.0006	1.3664 ± 0.0691	29.0564 ± 2.4535

4 无机钙钛矿结构纳米晶片激子的黄-里斯因子

由于具有良好的光电特性和热稳定性, 纯无机的钙钛矿结构材料是当前研究的一个研究热点, 尤其是

其各种纳米尺度的材料, 更是吸引了人们的研究兴趣^[38,39]. 最近有关电子(激子)-声子相互作用对低维钙钛矿结构材料光电性质的影响亦受到重视. 例如, Gong 等^[40]研究了二维钙钛矿单晶中电子-声子相互作用对于其发光效率的影响; 而 Iaru 等^[41]的研究则揭示出在无机 CsPbBr_3 纳晶中存在强电子-声子相互作用, 并引起带边激子发光的声子伴线; 而 Saran 等^[42]的研究表明, 在铯铅卤族化合物纳晶中, 激子发光峰被强 Fröhlich 型激子-LO 声子相互作用所展宽. 这些研究均说明, 电子(激子)-声子相互作用对于无论是有机-无机混合型还是纯无机型金属卤族钙钛矿材料的光学与电学性质都有着重要的影响, 必须认真而深入地研究. 基于前人研究结果以及如此的研究动机, 我们最近对于纯无机 CsPbBr_3 纳米晶片的发光机制进行了比较深入的研究^[43,44], 对于激子-声子相互作用在 CsPbBr_3 纳米晶片的发光机制中的重要作用获得了一些较为深入的认知. 比如, 我们发现自由激子与 LO 声子耦合的黄-里斯因子在低温区随温度的上升而减小, 而与准连续声学声子的摩擦系数却在随温度持续增加^[44]. 如此的发现显然丰富了以及在一定程度上深化了我们对于固体中复杂的激子声子多体相互作用机制的认知, 有利于对于固体发光乃至发热机制的更进一步理解. 下面简要讨论我们所获得的结果.

研究所用的纯无机 CsPbBr_3 纳米晶片是用所谓热注入 (hot injection) 化学方法所合成, 具体的合成步骤和细节可参阅合作者文献^[45]. 变温 PL 谱测量是在一套自我组装的高分辨荧光光谱仪上完成的, 光谱仪的具体描述等请参阅我们以前发表的论文^[25].

图5所示为 CsPbBr_3 纳米晶片的三个不同温度下所测得的 PL 谱 (空圆圈), 实线为用多模布朗振子 (MBO) 模型所计算的理论曲线. MBO 模型是一个量子理论模型, 是由 Mukamel 及其合作者^[46]为计算一个溶解于溶液并作布朗运动的分子的非线性瞬态光学响应而发展. 2006 年, 作者与合作者^[47]率先将该量子理论模型成功应用于计算和诠释晶体缺陷中心发光谱. 我们认为, 该模型之所以能成功应用于计算复杂晶体缺陷中心的发光和吸收光谱, 是因为晶体缺陷内, 尤其是极性晶体如 GaN, ZnO 等内的缺陷光学中心, 可以模型为一个缺陷电子与晶体 LO 声子 (主振动模, primary oscillator) 的耦合振子, 并受到其余振动模 (例如准连续的声学声

子)的摩擦,这和 Mukamel 等^[48]所考虑的溶解分子-溶液体系高度相似.我们还将该理论模型推广到计算固体量子点体系的发光谱.考虑到量子点尺寸分布或者缺陷中心的可能能态分布,可用一个高斯函数来计量非均匀展宽^[48]:

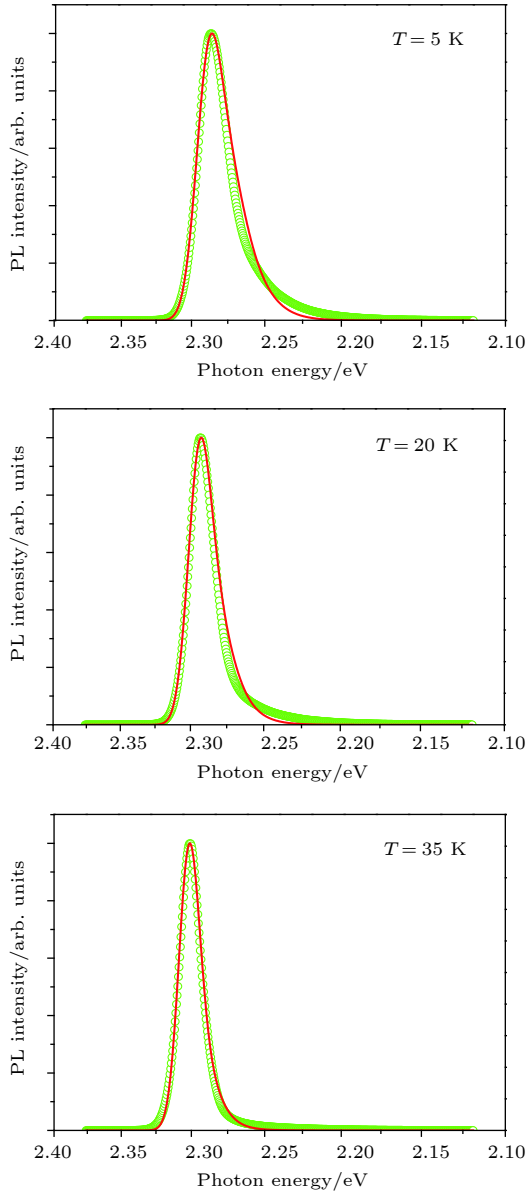


图 5 CsPbBr₃ 纳米晶片在三个不同温度下所测得的 PL 谱 (空圆圈), 实线则为用考虑了电子与多模声子相耦合的多模布朗振子 (MBO) 模型所计算的理论曲线, 考虑到固体系统中有无穷多的复杂多体相互作用, 实验谱线和相对简单的多模布朗振子模型理论谱线符合程度可以说是相当令人满意的

Fig. 5. PL spectra (open circles) of the CsPbBr₃ nanosheets measured at three different temperatures. Solid lines are the theoretical curves with the multiple mode Brownian oscillator (MBO) model. Agreement between experiment and theory is satisfactory if considering the complexity of many-body interactions in a solid system.

$$f(\omega_{\text{eg}}) = \exp[-2W^{-2}(\omega_{\text{eg}} - \omega_{\text{eg}}^0)^2], \quad (9)$$

这里 $\hbar\omega_{\text{eg}}^0$ 是高斯分布的中心能位, 即前文所谓零声子线的能位, W 是与分布宽度有关的一个参量. 在这样计量了非均匀展宽之后, 在 MBO 模型中, 计算固体中电子-声子耦合系统的发光谱公式或可表示为^[48]

$$I_{\text{PL}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty f(\omega_{\text{eg}}) d\omega_{\text{eg}} \times \text{Re} \int_0^\infty \exp[i(\omega - \omega_{\text{eg}} + S\hbar\omega_{\text{LO}})t - g^*(t)] dt, \quad (10)$$

上式中 Re 表示为所求复数积分的实部, $g^*(t)$ 是谱响应函数 $g(t)$ 的共轭复数, 它的表达式为^[46]

$$g(t) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega \frac{2S\hbar\omega_{\text{LO}}^3\gamma}{\omega^3\gamma^2 + \omega(\omega_{\text{LO}}^2 - \omega^2)^2} \times [1 + \coth(\beta\hbar\omega/2)](e^{-i\omega t} + i\omega t - 1), \quad (11)$$

其中 S 即为黄-里斯因子, γ 是电子与 LO 声子的耦合振子与准连续声学声子的耦合系数, $\beta \equiv 1/k_{\text{B}}T$.

从上述表达式可以看出, 即使是在考虑有准连续声学声子摩擦之后的 MBO 理论模型里, 黄-里斯因子仍然是一个最重要的参数. 应用 (9) — (11) 式, 我们计算了 CsPbBr₃ 的带边激子发光谱, 其中 LO 声子的能量固定为 18 meV, 仅改变 $\hbar\omega_{\text{eg}}^0$, S 以及 γ 等 3 个参数. 所获得理论拟合光谱以实线形式在图 5 中给出. 应该说, 对于如此复杂的固体系统而言, 理论和实验谱线的符合程度是相当好的. 最有趣的一个结果是, 表征 CsPbBr₃ 纳米晶片的激子与 LO 声子之间耦合强度的黄-里斯因子在 5—40 K 的低温范围内, 随着温度的上升而减小. 图 6 给出了用 MBO 量子理论模型所拟合出的 S 因子 (实三角) 与温度的关系, 其中实线是一个用最小二乘法所拟合得到的直线, 这表明 CsPbBr₃ 纳米晶片的激子的黄-里斯因子在感兴趣的低温范围内, 是随温度上升而线性减小的. 这里需要提到的是, 我们所获得的 S 因子值与 Iaru 等^[41]用荧光一阶声子伴线与零声子线高度比值所得到的 S 因子值相符. 至于在低温范围内, CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶片的黄-里斯因子, 也就是说激子与 LO 声子的耦合强度随温度上升而减小的物理机制, 我们是用该种金属卤化物钙钛矿材料的静态介电常数随温度的上升而增大来解释的^[44]. 这是因为根据 (5) 式, 极性材料中激子的 S 因子与材料的静态介

电常数密切相关。

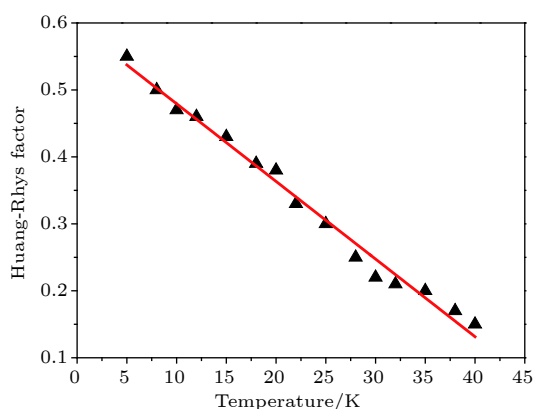


图6 用MBO理论模型所拟合出的CsPbBr₃纳米晶片在5—40 K低温范围内的黄-里斯因子(实三角), 实线则为线性拟合线. 注意, 在5—40 K温度范围内, 黄-里斯因子随温度上升而减小, 表明激子-声子耦合强度是随温度上升而下降的

Fig. 6. Huang-Rhys factors (solid triangles) of the CsPbBr₃ nanosheets in the low temperature of 5–40 K with MBO model. Solid line is a linear fitting curve. Note that the Huang-Rhys factor of excitons in the CsPbBr₃ nanosheets interestingly decreases with increasing the temperature.

5 金刚石中NV中心的黄-里斯因子与准局域化振动模

黄昆先生在其论文中指出, 晶体中的杂质和缺陷有时可以引起只限于邻居少数原子的局域振动模, 形成区别于完整晶格振动谱的振动频率. 而这类局域振动模可以和杂质中心的电子态有较强的耦合^[8]. 金刚石晶体中的NV中心, 也就是一个替位C原子的N原子和一个最邻近C原子空位(vacancy)所组成的复合缺陷中心^[49], 或许可理解为黄先生所讨论的这样一种晶体缺陷中心. 本节简要讨论金刚石NV复合缺陷中心电子态与准局域化振动模的耦合以及黄-里斯因子, 详细结果可参阅文献^[50].

我们所研究的高质量金刚石样片是由西安电子科技大学课题组利用微波等离子体气相沉积技术所同质外延生长的, 其具体的生长环节和细节可参阅该课题组的论文^[51]. 金刚石样片的变温PL谱也是在Renishaw inVia共焦显微拉曼光谱仪上完成的, 激发光也是氩离子气态激光器的514.5 nm激光线. 图7所示为测得的金刚石样片的77 K低温PL谱. 可以清楚地看到两条非常窄的NV缺陷中心的发光谱线, 它们已被鉴定为NV复合缺陷中

心的零电荷以及带一个负电荷两种电荷态的所谓零声子谱线^[48]. 能位高一些的谱线是零净电荷态的, 被标为NV⁰, 而能位低于2.0 eV的窄谱线则是带一个负电荷态的, 被标为NV⁻. 除了这两条窄发光谱线外, 展宽的周期结构分别出现在两条窄谱线的低能侧, 如图7中向下的短箭头所示. 而且, 两个周期结构的能量周期并不相同. NV⁰的约45 meV, 而NV⁻的约63 meV. 这两个周期结构的谱结构就是不同荷电状态的NV缺陷中心与周围准局域化的振动模相耦合的结果^[50]. 为了能对展宽的光谱进行理论拟合以得到较为深刻的理解, 须引入声子模的态密度 $\rho(\omega_s)$ 来计算准局域化振动模对光谱的贡献^[8]. 而且, 在有限温度情形下, 黄-里斯因子将是晶格温度以及声子态密度的函数^[8].

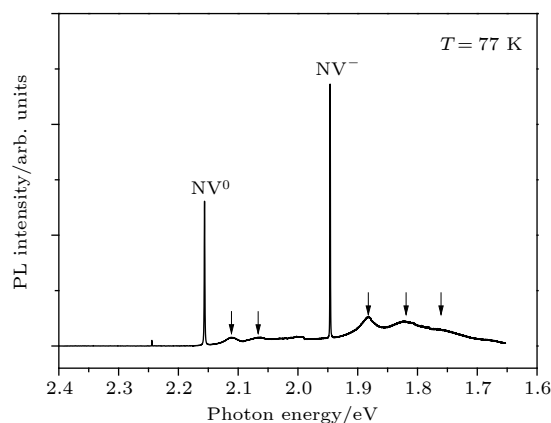


图7 同质外延生长的金刚石晶片的低温PL谱. NV缺陷中心两种电荷状态的零声子发光谱线以及它们的准局域振动模的周期谱结构清晰可见, 图中若干朝下的箭头标出了这种由于电子与准局域振动模耦合造成的周期性结构; 注意, NV缺陷中心的两种电荷状态所展现出的周期性发光结构具有不同的能量周期, 表明它们各自感受到不同的局域振动模

Fig. 7. 77 K PL spectrum of the diamond flake grown on diamond substrate. It is clearly seen that two sharp lines of NV⁰ and NV⁻ as well as their respective phonon sidebands for the two quasi-localized vibrational resonances. Downward arrows indicate such phonon sidebands.

我们采用Maradudin等^[52]所导出的理论公式来计算金刚石NV中心的PL谱. Maradudin等是采用 $m > 1$ 个声子跃迁几率可以用 $m - 1$ 个声子的跃迁几率与1个声子的跃迁几率的卷积来计算^[52,53]:

$$I_m(\omega) = N_m \int_0^{\omega_c} I_{m-1}(\omega - x) I_1(x) dx, \quad (12)$$

上式中 $I_1(x)$ 可表达为

$$I_1(\omega) = a e^{-S} [\bar{n}(\omega) + 1] \rho(\omega) / \omega^2, \quad (13)$$

这里 a 是一个常数。(12) 式中的 ω_c 是晶体声子的截止频率, 而 N_m 的选择是使 $I_m(\omega)$ 的如下积分满足泊松分布

$$\int I_m(\omega) d\omega = \frac{e^{-S} S^m}{m!}. \quad (14)$$

最终电子声子耦合系统的 PL 谱可由下式计算^[52,53]:

$$I_{\text{PL}}(\nu) \propto \nu^3 \sum_1^{\infty} I_m(\nu_{\text{ZPL}} - \nu). \quad (15)$$

如图 8 中左侧图所示, 计算出的金刚石 NV 缺陷中心的 PL 谱与实验谱相符合. 同时, 我们首次获得了声子态密度分布, 如图 8 中右侧图所示. 我们所获得的 NV^0 与 NV^- 的黄-里斯因子分别为 1.9 与 2.6. 显然, 金刚石 NV 缺陷中心在带一个净负电的情形下与周围准局域化振动模的耦合要强一些. 总之, 上述结果再次印证了黄-里斯因子在决定固体一些光学性质上的关键作用.

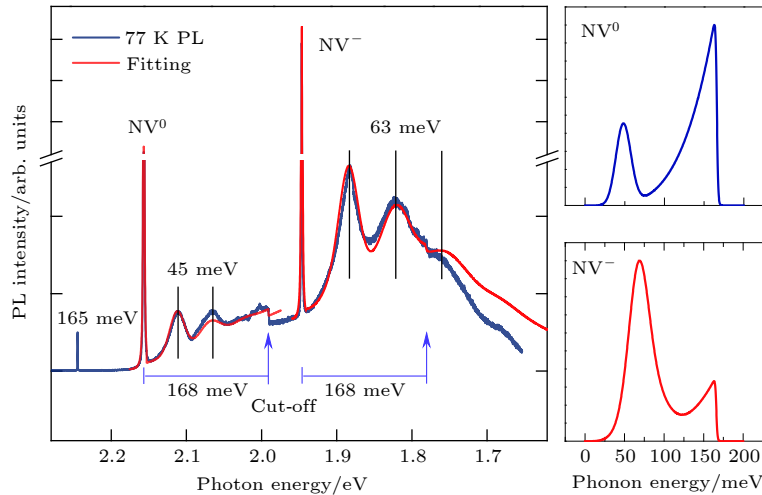


图 8 左侧为金刚石晶片的低温 PL 谱 (灰线) 以及理论拟合谱线 (红线), 金刚石声子的截止能量为 168 meV, 与图中的拉曼峰能量 (165 meV) 很接近; 右侧为对实验谱线进行理论拟合所获得与 NV 缺陷中心两种电荷态相耦合的准局域振动模的声子态密度
Fig. 8. Left panel: measured 77 K PL spectrum (gray line) of the diamond flake and theoretical spectrum (red line). The cut off energy of phonons of diamond is also given. Right panel: densities of phone states obtained via theoretical fitting to the experimental PL spectrum.

从以上所讨论的若干不同材料体系的有关光学性质来看, 黄-里斯因子可以从万分之几变化到大于 1, 显示出不同材料体系的声子-电子耦合强度是千差万别的. 大量实验工作已经证实了这一点, 这里不再一一罗列和赘述. 实际上, 在黄先生及后续他人的理论研究中, 也都已经讨论了极弱耦合、中强耦合以及强耦合的情况, 有兴趣的读者可以参阅已有的文献. 对于不同材料体系, 黄-里斯因子有差别是自然可以理解的, 因为材料不同, 它们的物理、化学性质, 包括光学性质不同是自然的事. 既然光学性质不同, 在相关光学跃迁中所伴随的晶格弛豫不同是可以理解的. 有趣的是, 即使在同一种材料中如 GaN 以及金刚石中, 激子或缺陷中心的性质不同, 它们的黄-里斯因子也不同, 是因为不同的激子或具有不同的电荷状态的同种缺陷中心, 可以具有相当不同的量子态波函数及本征能量, 它们和晶格振动的耦合强度也就可以是不同的, 如按照

黄-里斯因子的物理定义, 其因子的大小一定是不一样的, 这也体现出黄-里斯因子在表征不同激子及缺陷态有关光学性质上的关键性甚至指纹性.

6 结 论

本文试图总结和论证黄-里斯因子的深刻物理内涵以及在决定固体一些光学性质上的关键作用. 从黄先生所推导出的 S 因子的理论表达式出发, 我们首先讨论了其与电子跃迁过程中所引起的晶格弛豫的密切相关等物理内涵, 然后对黄-里斯因子在决定数种重点和热点固体材料, 包括六方 GaN、二维 WS_2 单原子层半导体、无机钙钛矿结构纳米晶片以及金刚石的一些光学性质, 主要是发光性质中的关键作用进行了论证. 从中得到的一个主要结论是, 黄-里斯因子得确是一个决定固体一些光学性质的关键性参数, 具有普遍性, 但其对于

晶格温度、晶格结构、缺陷态局部微结构、荷电状态等的细致关联关系仍然是一个有待进一步深刻理解的课题. 也由于固体内缺陷电子与晶格声子等准粒子多体作用的复杂性与丰富性, 可以预计未来黄-里斯因子仍将是固体物理研究中的一个重要课题, 笔者相信和期待会有更多更丰富的研究结果出现. 但无论如何发展, 黄昆先生有关固体中电子-声子相互作用的开创性理论工作都将被进一步地证明其基础性和关键性, 也会进一步彰显黄先生在固体物理中的杰出贡献.

作者感谢王俊、郑昌成、宁吉强、王小虎、苏志成、劳祥周、包一天、王铭正、李广起、施申蕾、耶红刚、唐飞等在光谱测量以及理论模拟工作中的重要贡献. 感谢中国科学院半导体研究所赵德刚研究员提供高质量外延 GaN 样品, 西安交通大学杨智博士提供高质量的 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶片样品, 以及西安电子科技大学郝跃院士课题组提供高质量的外延金刚石样品.

参考文献

- [1] Huang K, Rhys A 1950 *Proc. Roy. Soc. London A* **204** 406
- [2] Lax M 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 1752
- [3] O'Rourke RC 1953 *Phys. Rev.* **91** 265
- [4] Kubo R, Toyozawa Y 1955 *Prog. Theoret. Phys.* **13** 160
- [5] Hopfield J J 1959 *J. Phys. Chem. Solids* **10** 110
- [6] Pryce M H L 1966 *Phonons in Perfect Lattices and in Lattices with Point Imperfections* (Edinburgh: Oliver & Boyd)
- [7] Stoneham A M 1975 *Theory of Defects in Solids* (Oxford: Clarendon Press)
- [8] Huang K 1981 *Prog. Phys.* **1** 31 (in Chinese) [黄昆 1981 物理学进展 **1** 31]
- [9] Lemos A M, Markham J J 1965 *J. Phys. Chem. Solids* **26** 1837
- [10] Mulazzi E, Terzi N 1967 *J. Phys. Colloques* **28** C4
- [11] Moreno M, Barriuso M T, Aramburu J A 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 9481
- [12] Schenk A 1992 *Solid-State Electron.* **35** 1585
- [13] Neumark G F, Kosai K 1983 in Willardson R K, Beer A C ed. *Semiconductors and Semimetals* Vol. 19 (New York: Academic Press Inc.) Chap. 1 p38
- [14] Segall B, Mahan G D 1968 *Phys. Rev.* **171** 935
- [15] Xu S J, Li G Q, Xiong S J, Tong S Y, Che C M, Liu W, Li M F 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 244712
- [16] Xu S J, Li G Q, Xiong S J, Che C M 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 073508
- [17] Toyozawa T 1970 *J. Lumin.* **1-2** 732
- [18] Duke C B, Mahan G D 1965 *Phys. Rev. A* **139** A1965
- [19] Ridley B K 1978 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11** 2323
- [20] Kovarskii V A 1962 *Sov. Phys.-Solid St.* **4** 1200
- [21] Halperin B, Engelman R 1979 *J. Lumin.* **20** 329
- [22] Ungier W, Suffczynski M, Adamowski J 1981 *Phys. Rev. B* **24** 2109
- [23] Wang M Z, Xu S J 2016 *Semicond. Sci. Technol.* **31** 095004
- [24] Monemar B 1974 *Phys. Rev. B* **10** 676
- [25] Xu S J, Liu W, Li M F 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2959
- [26] Kovalev D, Averbouch B, Volm D, Meyer B K, Amano H, Akasaki I 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2518
- [27] Wang J, Zheng C C, Ning J Q, Zhang L X, Li W, Ni Z H, Chen Y, Wang J N, Xu S J 2015 *Sci. Rep.* **5** 7687
- [28] Zhang F, Xu S J, Ning J Q, Zheng C C, Zhao D G, Yang H, Che C M 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 116103
- [29] Wang X H, Xu S J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 181909
- [30] Xu S J, Zheng L X, Cheung S H, Xie M H, Tong S Y, Yang H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4389
- [31] Ovchinnikov D, Allain A, Huang Y S, Dumcenco D, Kis A 2014 *ACS Nano* **8** 8174
- [32] Zeng H, Liu G B, Dai J, Yan Y, Zhu B, He R, Xie L, Xu S, Chen X, Yao W, Cui X 2013 *Sci. Rep.* **3** 1608
- [33] Gutiérrez H R, Perea-López N, Elías A L, Berkdemir A, Wang B, Lü R, López-Urías F, Crespi V H, Terrones H, Terrones M 2013 *Nano Lett.* **13** 3447
- [34] Wang X H, Ning J Q, Zheng C C, Zhu B R, Xie L, Wu H S, Xu S J 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 2589
- [35] Wang X H, Ning J Q, Su Z C, Zheng C C, Zhu B R, Xie L, Wu H S, Xu S J 2016 *RSC Adv.* **6** 27677
- [36] O'Donnell K P, Chen X 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 2924
- [37] Wang X H, Su Z C, Ning J Q, Wang M Z, Xu S J, Han S, Jia F, Zhu D L, Lu Y M 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 465101
- [38] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Krieg F, Caputo R, Hendon C H, Yang R X, Walsh A, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [39] Bekenstein Y, Koscher B A, Eaton S W, Yang P, Alivisatos A P 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 16008
- [40] Gong X, Voznyy O, Jain A, Liu W, Sabatini R, Piontkowski Z, Walters G, Bappi G, Nokhrin S, Bushuyev O, Yuan M, Comin R, McCamant D, Kelley S O, Sargent E H 2018 *Nat. Mater.* **17** 550
- [41] Iaru C M, Geuchies J J, Koenraad P M, Vanmaekelbergh D, Silov A Y 2017 *ACS Nano* **11** 11024
- [42] Saran R, Heuer-Jungemann A, Kanaras A G, Curry R J 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700231
- [43] Lao X, Yang Z, Su Z, Wang Z, Ye H, Wang M, Yao X, Xu S 2018 *Nanoscale* **10** 9949
- [44] Lao X, Yang Z, Su Z, Bao Y, Zhang J, Wang X, Cui X, Wang M, Yao X, Xu S 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 5128
- [45] Yang Z, Wang M, Qiu H, Yao X, Lao X, Xu S, Lin Z, Sun L, Shao J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705908
- [46] Mukamel S 1995 *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford, U.K.: Oxford University Press) p 226
- [47] Shi S L, Li G Q, Xu S J, Zhao Y, Chen G H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 10475
- [48] Xu S J, Li G Q, Wang Y J, Zhao Y, Chen G H, Zhao D G, Zhu J J, Yang H, Yu D P, Wang J N 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 083123
- [49] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Jelezko F, Wrachtrup J, Hollenberg L C L 2013 *Phys. Rep.* **528** 1
- [50] Su Z, Ren Z, Bao Y, Lao X, Zhang J, Zhang J, Zhu D, Lu Y, Hao Y, Xu S 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 8086
- [51] Ren Z Y, Zhang J F, Zhang J C, Xu S R, Zhang C F, Su K, Li Y, Hao Y 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 078101
- [52] Maradudin A A 1967 *Solid State Phys.* **19** 1
- [53] Davies G 1974 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** 3797

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

Huang-Rhys factor and its key role in the interpretation of some optical properties of solids^{*}

Xu Shi-Jie[†]

(*Department of Physics and Shenzhen Institute of Research and Innovation, The University of Hong Kong, Hong Kong, China*)

(Received 15 July 2019; revised manuscript received 14 August 2019)

Abstract

Huang and Rhys published a quantum theoretical treatment to the light absorption in F-centre in solids, which has been widely recognized as the first detailed quantum-mechanical calculation. In the Huang-Rhys's seminal theoretical treatment, they derived a dimensionless factor to characterize electron-phonon coupling strength which was named later as Huang-Rhys factor. Since then, Huang-Rhys factor has been generally accepted. In this short review, the physical nature of Huang-Rhys factor and several application examples in solids are introduced and presented in memory of the hundredth anniversary of Prof. Kun Huang. Due to limited publication space and my personal understanding on Huang-Rhys factor, only several cases including GaN, 2D WS₂ monolayer semiconductor, inorganic CsPbBr₃ perovskite nanosheets and NV centers in diamond, in which the extremely-weak and medium strong coupling between electron (exciton) and phonon occur, are discussed in this short review.

Keywords: phonon-electron interactions, Huang-Rhys factor, optical properties of solids, luminescence

PACS: 63.20.kd, 78.20.-e, 78.30.Fs, 78.55.-m

DOI: [10.7498/aps.68.20191073](https://doi.org/10.7498/aps.68.20191073)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374247) and the Shenzhen Municipal Basic Research Funds, China (Grant No. JCYJ20170818141709893).

[†] Corresponding author. E-mail: sjxu@hku.hk

IV–VI族化合物半导体异质结二维电子气研究进展

马嵩松 舒天宇 朱家旗 李锴 吴惠桢

Recent progress on IV–VI compound semiconductor heterojunction two-dimensional electron gas

Ma Song-Song Shu Tian-Yu Zhu Jia-Qi Li Kai Wu Hui-Zhen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 166801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191074

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191074>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维半导体过渡金属硫化物的逻辑集成器件

Logical integration device for two-dimensional semiconductor transition metal sulfide

物理学报. 2017, 66(21): 218503 <https://doi.org/10.7498/aps.66.218503>

InAlN/GaN异质结二维电子气波函数的变分法研究

Variational study of the 2DEG wave function in InAlN/GaN heterostructures

物理学报. 2018, 67(2): 027303 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171827>

二维极化激元学近场研究进展

Recent progress of near-field studies of two-dimensional polaritonics

物理学报. 2019, 68(11): 110701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190341>

二维有机拓扑绝缘体的研究进展

Research progress of two-dimensional organic topological insulators

物理学报. 2018, 67(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181711>

二维三组元声子晶体中的半狄拉克点及奇异特性

Semi-Dirac cone and singular features of two-dimensional three-component phononic crystals

物理学报. 2016, 65(4): 044301 <https://doi.org/10.7498/aps.65.044301>

二维材料中的氢隧穿研究进展

Research progress of hydrogen tunneling in two-dimensional materials

物理学报. 2017, 66(5): 056601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056601>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

IV-VI族化合物半导体异质结二维电子气研究进展*

马嵩松 舒天宇 朱家旗 李锴 吴惠桢†

(浙江大学物理系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2019年7月15日收到; 2019年8月12日收到修改稿)

半导体异质结在探索新奇物理和发展器件应用等方面一直发挥着不可替代的作用. 得益于其特有的能带性质, 相对较窄的带隙和足够大的自旋轨道耦合相互作用, IV-VI族化合物半导体异质结不仅在红外器件应用方面具有重要的研究价值, 而且在拓扑绝缘体和自旋电子学等前沿领域引起了广泛的关注. 尤为重要的是, 在以 CdTe/PbTe 为代表的 IV-VI 族化合物半导体异质结界面上发现了高浓度、高迁移率的二维电子气. 该电子气的形成归因于 IV-VI 族化合物半导体异质结独特的扭转界面. 进一步的研究表明, 该二维电子气体系不仅对红外辐射有明显响应, 而且它还表现出狄拉克费米子的性质. 本文系统综述了近年来 IV-VI 族化合物半导体异质结二维电子气研究取得的主要进展. 首先对 IV-VI 族化合物半导体异质结扭转界面二维电子气的形成机理进行了介绍; 然后讨论该二维电子气在低温强磁场下的输运性质, 并分析了它的拓扑性质以及在自旋器件方面的应用前景; 最后, 展示了基于该二维电子气研制的中红外光电探测器.

关键词: IV-VI 族化合物半导体异质结, 二维电子气, 狄拉克费米子, 红外探测器**PACS:** 68.35.bj, 71.10.Ca, 68.65.Fg, 73.40.-c**DOI:** 10.7498/aps.68.20191074

1 引言

众所周知, 在半导体物理的发展历史上, 异质结界面性质的研究带动了一大批器件的发展, 极大地促进了人类社会文明的进程, 例如, 点接触晶体管的发明开启了信息时代^[1,2], 基于 InGaN/AlGaIn 异质结的高亮度蓝光发光二极管 (light-emitting diode, LED) 为人类带来了节能明亮的光源^[3]. 同时, 人们在探索不同界面的过程中, 揭示了很多新奇的物理现象, 如在 Si/SiO₂ 界面发现的量子霍尔效应 (quantum Hall effect, QHE)^[4], 在 CdTe/HgTe 量子阱中实现的量子自旋霍尔效应^[5]等. 直到现在, 异质结界面还在持续不断地为我们带来令人兴奋的新奇物理, 比如在转角石墨烯超晶格体系中发

现的非常规超导^[6]就引起了人们广泛的关注. IV-VI 族化合物半导体已经有数十年的研究历史. 20 世纪 30 年代前后, 出于军事上的需求, 德国军方开始研究 PbS 红外探测器^[7]. 由于 IV-VI 族化合物半导体具有较窄的带隙, 类似的研究很快扩展到 PbSe 和 PbTe 等材料上^[7]. 在随后的几十年间, 科研人员逐渐掌握了此类材料的一些基本性质, 并且可以通过可控的手段, 比如分子束外延技术 (molecular beam epitaxy, MBE), 获得高质量的 IV-VI 族化合物半导体薄膜^[8]. 在此基础上, 一些关于 IV-VI 族化合物半导体异质结的研究逐渐开展起来, 包括对 PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe 体系红外光响应的细致研究^[9], 基于 PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe 体系的中红外激光器^[10], 以及 IV-VI 族化合物半导体异质结增强的热电效应^[11,12]. 进入 21 世纪以来, 人们更多地关

* 国家自然科学基金 (批准号: U1737109) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hzwu@zju.edu.cn

注基于IV-VI族化合物半导体的低维体系的性质, 其中尤其以 Koike 等^[13]在2003年通过MBE外延生长实现的在[100]取向的GaAs衬底上以CdTe为缓冲层的PbTe/CdTe异质结最为特别, 因为它是一种晶格结构失配的异质结构, 具有十分独特的界面性质. 其中PbTe属于氯化钠型晶体, 而CdTe属于闪锌矿晶体, 两种截然不同的晶体结构保证了界面不易形成固溶, 从而有利于获得极为整齐的异质结界面. 更有趣的是, [100]取向的CdTe/PbTe/CdTe通过退火形成了嵌在CdTe基底中的PbTe量子点, 该量子点表现出了明显的室温中红外荧光增强, 这个有趣的现象引发了人们对该体系的异质界面结构和电子性质进行了大量的理论和实验研究, 结果表明这种量子点是由(110), (100), (111)三种界面包围的高度对称的菱方八面体, 且界面处与CdTe基底均是完全成键的^[14].

上述关于晶格结构失配的异质结的研究工作启发了我们进行IV-VI化合物半导体异质结的进行更加细致深入的研究. 前人的研究都侧重于[100]取向的衬底上外延生长的PbTe/CdTe体系, 包括PbTe/CdTe单量子阱和内嵌于CdTe基底的PbTe量子点. 在体材料PbTe中, 直接带隙位于布里渊区L点, 且L点的四个能谷是等价的. 但是, 只有[111]取向的PbTe低维结构具有纵向能谷, 其余的斜能谷性质均可由纵向能谷通过坐标变换得到^[9,15]. 因此, 基于[111]取向的PbTe低维结构的优势, 我们提出了构建[111]取向CdTe/PbTe异质结的想法. 并且, 由于氯化钠结构的PbTe在[111]方向上晶面间距是相等的, 而闪锌矿结构的CdTe在[111]方向上晶面间距是宽窄交替的, 这与[100]取向的异质结截然不同. 本文主要回顾了近十年间我们在发展CdTe/PbTe(111)异质结方面取得的成果. 首先, 我们通过MBE外延获得了高质量的CdTe/PbTe(111)异质结, 并且通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)研究了该异质结界面的带阶情况^[16]. 我们还在CdTe/PbTe(111)异质结上观察到了显著的PbTe荧光增强, 而异质结的界面效应在其中起到了关键作用^[17]. 同时, 在CdTe/PbTe(111)异质结界面上发现了高电子浓度、高电子迁移率的2DEG, 为了理解该2DEG的形成机制, 我们结合第一性原理计算的结果提出了CdTe/PbTe(111)扭转界面的模型^[18,19]. 进一步的研究表明, 界面上高浓度

的2DEG能够有效屏蔽界面附近晶格振动的极化效应, 导致极性振动模式强度的极大抑制, 这种声子屏蔽效应在PbTe相关的热电领域有很好的应用前景^[20]. 更加有趣的是, 量子振荡的结果表明, CdTe/PbTe(111)界面的2DEG具有狄拉克电子系统的性质, 它有可能成为拓扑绝缘体^[21]. 利用离子液体作为栅极, 我们可以有效地调控界面沟道上的2DEG电子浓度, 这为研制基于CdTe/PbTe(111)异质结的高电子迁移率晶体管(high electron mobility transistor, HEMT)奠定了基础^[22]. 近期, 我们研制了基于CdTe/PbTe(111)异质结2DEG的高速红外光子型探测器. 以上这些结果表明, CdTe/PbTe(111)异质结为代表的IV-VI族化合物半导体异质结具有独特的性质, 它不仅成为探索新奇物理的平台, 而且具有广阔的应用前景.

2 CdTe/PbTe(111) 扭转界面异质结

2.1 CdTe/PbTe(111) 异质结的生长和结构表征

借助于自主发展的碲化物MBE系统, 我们可以生长高质量的CdTe/PbTe(111)样品. 首先在新鲜解理的BaF₂(111)衬底上外延一层1 μm厚的PbTe薄膜, 接着在其上覆盖一层100 nm厚的CdTe薄膜. 其中PbTe和CdTe都没有经过任何故意掺杂. 在样品生长过程中, 通过原位反射高能电子衍射(reflection high-energy electron diffraction, RHEED)进行实时监测. 明亮锐利的RHEED衍射条纹表明不仅在BaF₂(111)衬底上外延的高质量PbTe表面很平整, 而且后续在PbTe薄膜表面继续生长的CdTe覆盖层也非常平整, 如图1(a)和图1(b)所示, 说明我们获得的CdTe/PbTe(111)异质结的界面是非常平整的. CdTe/PbTe(111)异质结界面的高分辨率相差矫正的扫描透射电子显微镜(aberration-corrected scanning transmission electron microscope, AC-STEM)图像清晰地展示了界面附近的原子排布情况和整齐锐利的界面, 表明我们获得的异质结具有完美的界面, 如图1(c)所示. CdTe/PbTe(111)异质结的成功生长, 很大程度上归因于这两种材料晶格常数很接近, 0 K时分别为0.6422 nm和0.6647 nm, 晶格失配率小于1%^[19]. 这对于获得整齐的界面十分有益. 除了BaF₂衬底, 我们还曾经成功在Cd_{1-x}Zn_xTe衬底以及

云母衬底上成功生长过 CdTe/PbTe(111) 异质结, 衬底的选取非常灵活, 这就为器件应用提供了方便. 这里需要注意到, 图 1(b) 中反映的重构现象是由于两种不同晶格结构 (氯化钠型和闪锌矿型) 在界面附近相互竞争的结果, 在下一节会用理论模拟的结果来详细解释这个重构.

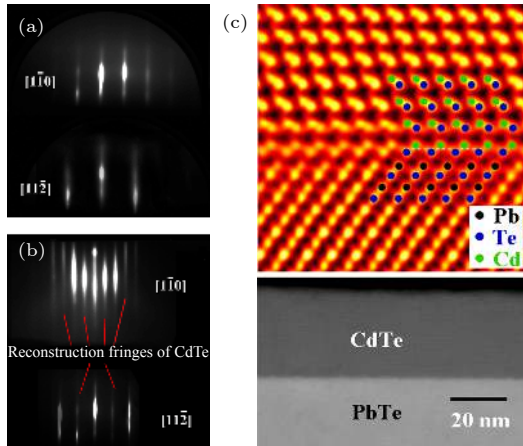


图 1 (a) 生长在 $\text{BaF}_2(111)$ 衬底上的 PbTe 薄膜表面的 RHEED 衍射图样; (b) 在 PbTe 薄膜表面继续生长的 CdTe 外延层的 RHEED 图样, 图中标注的方向为电子束掠入射的方向; (c) CdTe/PbTe 异质结界面的相差矫正扫描透射电子显微镜图像, 清晰地反映了界面附近的原子排布, 下方的内插图是 CdTe/PbTe 异质结低倍透射电镜图像^[19,21]

Fig. 1. The RHEED patterns of (a) PbTe film grown on $\text{BaF}_2(111)$ substrate and (b) CdTe capping layer grown on the PbTe film surface; (c) aberration-corrected scanning transmission electron microscope (AC-STEM) image of the CdTe/PbTe heterojunction, showing the arrangement of atoms near the interface. The inset below is the low-magnification TEM image of the heterojunction^[19,21].

2.2 CdTe/PbTe(111) 异质结扭转界面的第一性原理研究

为了理解 CdTe/PbTe(111) 异质结的界面结构, 我们通过缀加外电场修正的方法通过密度泛函理论模拟了在 PbTe(111) 上外延生长 CdTe 的物理过程^[19]. 结果表明, 在逐层外延生长方式下会形成一种亚稳态的界面结构, 外延层会相对衬底 [111] 轴旋转 180° , 我们称之为扭转界面. 这个特殊的扭转界面的形成会导致界面附近产生不同的电子结构, 从而带来一些新奇的物理现象.

如图 2(a) 所示, 通过退火形成的内嵌于 CdTe 基底中的 PbTe 量子点形成的 CdTe/PbTe(111) 界面上, PbTe 的晶面与 CdTe 的相应晶面是相互平行的. 以图中白色虚线标示出的 (100) 晶面为例, 可以看出, 两者平行, 说明两层晶体之间没有相对

转动. 但是, 当 CdTe 在 PbTe(111) 表面以逐层生长的模式生长时, 情况与 PbTe 量子点不同. 我们在第一性原理模拟的模型中, 通过在 PbTe(111) 表面依次添加 Cd 和 Te 原子对生长过程进行模拟, 结果表明无论 PbTe 表面是 Pb 原子终止还是 Te 原子终止, 界面总会形成图 2(b) 中所示的扭转界面. 所谓扭转界面, 是指外延的 CdTe 会以 [111] 方向为轴转动一个角度, 从而使得 CdTe 和 PbTe 的相应晶面不再平行, 如图 2(b) 中白色虚线标示出的两个 (100) 晶面就不再平行, 而是存在一定夹角 ($2\arccos\sqrt{2/3}$). 这一点很容易理解, 开始生长 CdTe 时, 如果 PbTe 是 Pb 原子终止的表面, 那么其上就会首先覆盖一层 Te 原子, 这是因为 Pb 和 Cd 无法直接形成化学键. Te 原子在界面上与 Pb 原子形成离子键从而延续了氯化钠晶格结构. 由于 PbTe(111) 面的面间距相等, 所以被碲化的 Pb 终止面等价于一个 Te 终止面. 然后 Cd 原子会与 Te 原子层以闪锌矿晶体结构进行成键, 因此无论是在 Pb 终止面还是 Te 终止面上外延 CdTe, 最终结果应该是无差别的. 相比于图 2(a) 中的非扭转结构, 扭转结构可以尽可能地保持界面处 CdTe 闪锌矿和 PbTe 氯化钠型晶格结构以及体材料的成键类型. 例如, 在图 2(a) 中, PbTe(CdTe) 由周期性的矩形 (六边形) 堆垛而成, 而在界面处矩形 (六边形) 的形状很不相同, 边由 Cd—Te 键和 Pb—Te 键共同围成. 在图 2(b) 的扭转结构中, 界面处基本保持了矩形 (六边形) 在体材料内的形状, 但是非扭转结构使它们严重扭曲. 从这一点上可以看出, 扭转结构在外延过程中比非扭转结构更容易形成. 我们还计算了这两种界面结构的总能量和束缚能, 结果表明, 非扭转结构相对于扭转结构是能量优先选择的态. 这说明退火形成的内嵌于 CdTe 基底的 PbTe 量子点的非扭转界面结构是能量优先选择的平衡相, 而 CdTe/PbTe(111) 异质结界面扭转结构是非平衡生长过程中形成的亚稳相. 实际上, 在 MBE 或者金属有机物化学气相沉积 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 等非平衡生长过程中, 亚稳相是经常被观察到的, 比如在 GaAs 上外延生长的 GaInP 体系中观察到的自发序^[23]. 我们通过理论模拟得到的这种扭转结构已经被透射电镜测量所证实, 如图 1(c) 中 AC-STEM 图中展示的界面附近原子排布就和我们的模拟结果吻合, PbTe 和 CdTe(100)

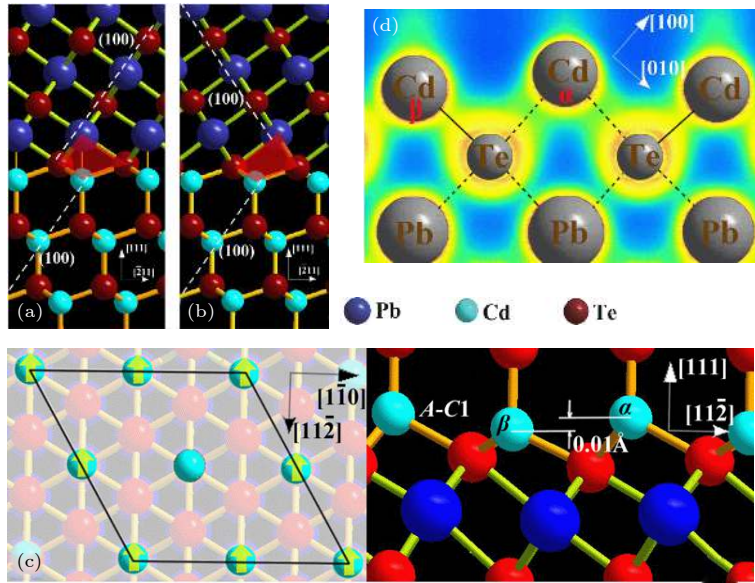


图 2 (a) 内嵌于 CdTe 基底的 PbTe 量子点体系中的 CdTe/PbTe(111) 非扭转界面结构, 注意两层晶体各晶面是平行的, 如白色虚线标示出的 (100) 晶面; (b) 通过在 PbTe(111) 表面外延 CdTe 得到的扭转界面结构, 注意两层晶体的 (100) 晶面有一个夹角, 如白色虚线所示; (c) Cd 原子层开始在 PbTe 表面生长时的重构示意图, 左图为俯视视角, 右图为侧视视角; (d) CdTe/PbTe(111) 界面的电子密度分布, 虚线表示类离子键, 实线表示类共价键^[19]

Fig. 2. The CdTe/PbTe(111) interface structure of (a) PbTe quantum dots embedded in CdTe and (b) CdTe layer capping on the PbTe(111) surface, it should be noted that the former is non-twisted and the latter is twisted, which is indicated by the relative position of the (100) plane of CdTe and PbTe as marked by the white dashed line; (c) the reconstruction of the first Cd layer on the PbTe(111) surface, the left panel is top-view and the right panel is side-view; (d) the electron density distributions at the twisted CdTe/PbTe(111) interface, the ionic-like and covalent-like bonds are indicated by the dashed and solid lines respectively^[19].

面的夹角正好是 $70.6^\circ (2\arccos\sqrt{2/3})$. 同时, 我们还应该注意到由于扭转现象的存在, 退火 [111] 取向的 CdTe/PbTe/CdTe 量子阱是无法获得菱方八面体 PbTe 量子点的.

在扭转界面上, 由于氯化钠结构和闪锌矿结构相互竞争, 会发生界面重构. 如图 2(c) 所示, 当 CdTe 生长在 PbTe(111) 表面上时, 同一原子层不同侧向元胞的四个原子中, 有一个原子相对其他三个原子会有侧向偏移. 第一层 Cd 原子的侧向偏移为 $0.01 \text{ \AA}$, 几个原子层后, 偏移逐渐消失, 这说明在扭转界面上形成了 2×2 重构. 这种重构现象是氯化钠结构和闪锌矿结构在界面处相互竞争的结果. 在图 2(c) 中, 当 CdTe 在 PbTe(111) 表面生长时, $3/4$ 的 α 位置的 Cd 原子 (黄色向上箭头标示) 向上移动试图与 PbTe 的 Te 终止面上的 Te 原子形成氯化钠结构, 而剩下的 $1/4$ 的 β 位置的 Cd 原子与 Te 原子继续保持闪锌矿结构. 在 PbTe 体材料中, Pb 原子和 Te 原子形成离子键; 而在 CdTe 体材料中, Cd 原子和 Te 原子近似形成共价键. 相比体材料的 PbTe 和 CdTe, 在 CdTe/PbTe 界面处的成键不能简单地用离子性或者共价性来描述, 因

为界面处地 Pb—Te 和 Cd—Te 键都是部分离子化的共价键. 图 2(d) 给出了计算得到的界面附近的电子密度, 可以看出, 在扭转界面 Cd 原子层中向上移动的 Cd 原子 (α 位置) 形成的 Cd—Te 键比其他 Cd 原子具有更多的离子性, 这就解释了界面处氯化钠结构和闪锌矿结构的竞争, 这种竞争导致的界面重构反映在图 1(b) 中 RHEED 图样中的重构线上.

2.3 CdTe/PbTe(111) 异质结中的 2DEG

我们研究了扭转 CdTe/PbTe(111) 单异质结的电子态性质, 发现在界面处形成了高浓度、高迁移率的 2DEG, 其迁移率和电子浓度在 2 K 时分别为 $20200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; 在 77 K 时分别为 $6700 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $9.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 这些迁移率数据远远高于 CdTe 体材料低温下的数值 (最大为 $2000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)^[24]. 我们知道, 一些 IV-VI 族材料的氯化钠结构是不稳定的, 会被强烈的赝姜-泰勒耦合 (pseudo-Jahn-Teller, PJT) 扭曲^[25]. 通过原子对分布函数分析 (pair distribution function, PDF), 人们观察到 PbTe 在常温下不是

严格的氯化钠晶格结构, 晶格的局部是被扭曲的, 只是宏观上近似表现为氯化钠结构的对称性. 这种扭曲行为类似于铁电扭曲的 Pb 化合物 [26], 像 PbTiO_3 , 其中存在具有孤立电子对的活性 Pb^{2+} 离子. 这预示着 PbTe 的氯化钠结构在某些条件下会变得不稳定. CdTe 体材料是典型的半绝缘体, 具有较宽的直接带隙 (约 1.6 eV) 和 sp^3 杂化形成的闪锌矿结构 [27,28]. 闪锌矿结构在 [111] 方向上存在奇异性, 即面间距是宽窄交替的. 这种奇异性是形成亚稳态扭转结构的重要原因之一. 为了解释 $\text{CdTe}/\text{PbTe}(111)$ 异质结中高迁移率二维电子气的形成和探索扭转结构的电子态性质, 我们进行了密度泛函理论计算, 结果表明, 在 $\text{PbTe}(111)$ 表面

生长的 CdTe 纳米薄膜具有很高的电子浓度, 与实验观察的结果一致.

我们对扭转界面进行了弛豫计算, 结果显示原本在体材料 PbTe 中相等的 (111) 晶面间距 (1.87 Å) 在界面附近变得宽窄相间, 我们称这种结构变化为“层间褶皱效应”. 图 3(a) 给出了界面处 PbTe 晶面间距, 清晰地展示了这种层间褶皱效应. 同时, 我们的计算结果显示 CdTe 在界面处的结构改变很微小, 大约 4 个原子层后就恢复为体材料结构. 通过计算 PbTe 的轨道分辨的态密度, 我们可以从微观上来理解这种层间褶皱效应的机制. 如图 3(d) 和图 3(e) 所示, 与体材料 PbTe 对应各态相比, 在 $\text{CdTe}/\text{PbTe}(111)$ 界面处的一大部分 Pb 6s 态从

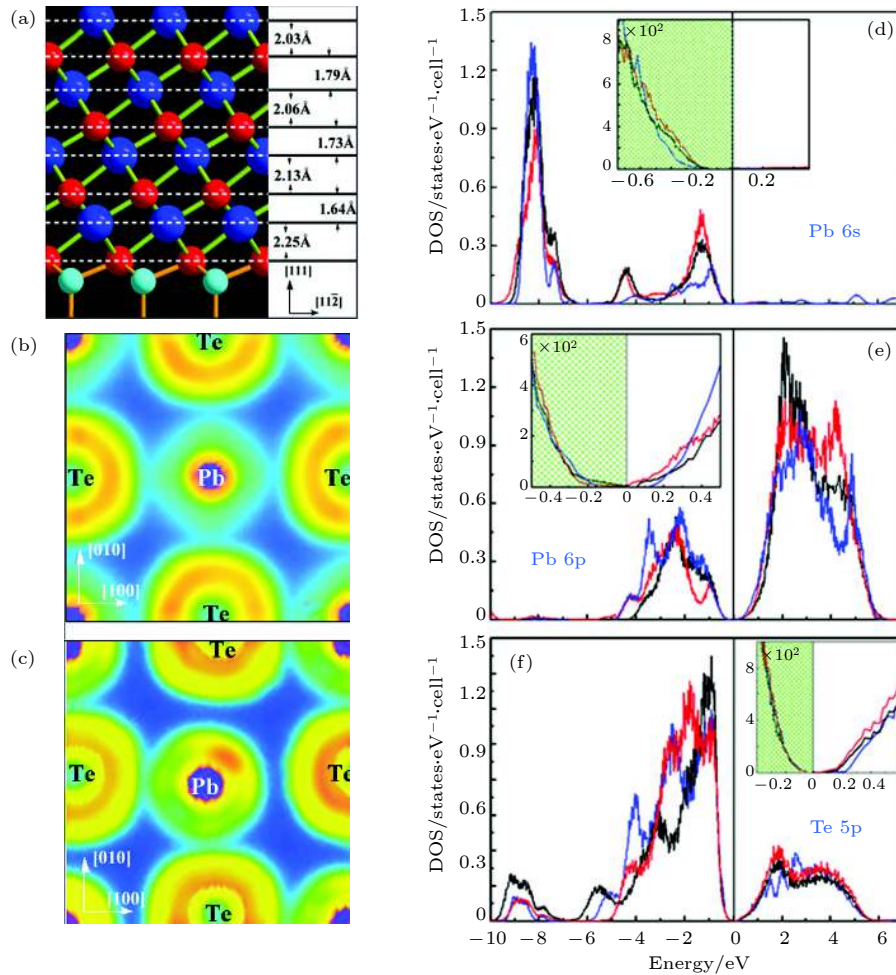


图 3 (a) 扭转界面附近的 $\text{PbTe}(111)$ 晶面间距, 红色球代表 Te, 深蓝色球代表 Pb, 浅蓝色球代表 Cd; (b) 离界面 30 个原子层外的 PbTe 中的电子局域函数; (c) 界面附近的 PbTe 中的电子局域函数; (d) Pb 6s 态, (e) Pb 6p 态和 (f) Te 5p 态的轨道分辨态密度, 蓝色线代表 PbTe 体材料, 黑色线和红色线分别代表未弛豫和弛豫的 $\text{CdTe}/\text{PbTe}(111)$ 界面附近的 PbTe 层 [18]

Fig. 3. (a) The inter planar spacings of the $\text{PbTe}(111)$ layers at the twisted interface; the electron localized function of PbTe (b) 30 atomic layers away from the interface and (c) at the interface; the orbital-resolved density of states of the (d) Pb 6s states, (e) 6p states, and (f) the Te 5p states for bulk PbTe (blue lines), and the PbTe layers at the twisted interface before (black lines) and after (red lines) relaxation [18].

最低的价带转移到了价带顶附近, 价带顶以下约 8 eV 处的 s 峰变宽, 这与 GeTe 或者 GeS 在 NaCl 结构下的态密度很相似^[29]. 这样一来, Pb 的 s 和 p 轨道杂化就会增强, 进一步会导致氯化钠结构的扭曲. 所以, 在界面上 PbTe 的氯化钠结构变得不稳定, 也就是 Pb s^2 孤对电子的立体化学行为驱使着两套面心立方子晶格沿 [111] 方向相互偏离它们原来的位置. 在图 3(d)—(f) 中, 我们用红色实线画出了弛豫后的各态密度, 可以看出两套面心立方子晶格的偏移减弱了 Pb 和 Te 原子 p 轨道的相互作用, 稍微增强了 Pb s 和 p 轨道的耦合, 这种效果会随着离界面的距离增大而迅速减弱. 如图 3(b) 中心处的橙色环状区域所示, 对 PbTe 电子局域函数的计算表明, 在远离界面的地方, PbTe 接近体材料, s^2 孤对电子高度局域在 Pb 离子周围近似呈球状. 大部分被占据的 Te p 轨道分布在 Te 阴离子周围也近似呈球形. 但是, 在界面附近的电子局域函数却很不相同, 如图 3(c) 所示, s^2 孤对电子聚集到了 Pb^{2+} 阳离子的右上方. 这说明在界面附近 PbTe 的氯化钠结构时被 Pb s^2 孤立电子对扭曲的.

我们用 van de Walle 和 Martin^[30] 提出的方法计算了 CdTe/PbTe(111) 单一界面的带阶, 其中最主要的步骤是确定两种材料平均静电势的阶跃. 同时, 我们通过 XPS 测量 CdTe/PbTe(111) 扭转结构的价带带阶 (valence band offset, VBO), 并且利用 PbTe 和 CdTe 的带隙数值, 计算得到导带带阶 (conduction band offset, CBO)^[16]. 正如表 1 中列出的, 计算得到的 VBO 比通过 XPS 测量得到的数值略小, 这是因为 XPS 只能测量在 PbTe (111) 表面生长很薄的 CdTe 所形成的异质结界面的带阶, 这种情况下由极性界面引入的电场对实验结果的影响就会比较明显. 不过, 无论是理论计算和是实验测量都表明界面的 VBO 相对于 CBO 来说很小.

本征的 CdTe 体材料是具有较大带隙的半绝

缘体, 然而, 极性 CdTe/PbTe 界面可以在薄膜中引起很强的电场从而改变 CdTe 的电子性质. 体材料 PbTe 的导带底在四重简并的 L 点, 在 CdTe/PbTe 异质结中, 沿 [111] 方向的周期性被破坏, 使得四个 L 点彼此不再等价. 图 4(a) 给出了计算得到的 CdTe/PbTe(111) 异质结沿 [111] 的能带结构, 费米能级设为零点. [111] 方向的 L 点投影到了二维布里渊区 (BZ) 的 $\bar{\Gamma}$ 点; 另三个 L 点 (标记为 L') 投影到了 $\bar{M}$ 点, 如图 4(b) 所示. CdTe 中的极化电势差 ($\Delta\phi^{CdTe}$) 将 CdTe 的导带边下拉到费米能级以下. 在图 4(a) 中, 价带和未被占据的导带分别用蓝色和绿色的点线画出; 红点线表示 $1c\Gamma$, cL' 附近的导带界面态和 CdTe 价带 $\nu\Gamma$ 附近的表面态; 黄色导带是 CdTe 部分占据的体能带. 图 4(a) 给出了费米能级附近几个代表性的电子态面平均波函数平方, 它们分别是 PbTe $1c\Gamma$ 和 cL' 得到的 a 态和 c 态以及从 CdTe $2c\Gamma$ 得到的 b 态. PbTe 的电子态 a 和 c 几乎全部局域于靠近界面的褶皱层中, 说明了褶皱层的金属性. 然而, CdTe 的 b 态大部分位于界面附近但不是局域的, 这说明 CdTe 靠近界面的一部分也具有金属性. 高的电子浓度是由于界面处 Cd 和 Pb 的部分离子化造成的. 界面处 Cd 和 Pb 的 s, p 态密度示于图 4(c), 可以看到导带上的电子主要来自 CdTe 薄膜中的 Cd 4p, 5s 态和 PbTe 褶皱层的 Pb 6p 态. 图 4(c) 为异质结中面平均的势能轮廓, 可以看到 CdTe 明显的能带弯曲. 与图 4(c) 的波函数分布结合, 可以看到电子有在界面处堆积的趋势, 所以形成了 2DEG.

对不同厚度的 CdTe/PbTe 薄膜进行霍尔测试, 单独的 PbTe 薄膜总表现为 p 型导电, 在 PbTe 表面上的 CdTe 薄膜并没有表现为电阻很大的半绝缘体, 非刻意掺杂使得 CdTe 薄膜变成了电阻很小的 n 型导电材料. 霍尔测试结果表明电子浓度随着 CdTe 厚度的减小指数上升, CdTe 厚度为 350 nm 时, 载流子浓度为 $1.27 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 当 CdTe 减小到 30 nm 时, 载流子浓度增大到 $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 如图 5(a) 所示. 尽管霍尔效应数据只能给出材料的平均电子浓度, 这已足够说明在界面处存在高浓度的电子气. CdTe 体材料迁移率在 77 K 下最大不超过 $2000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 而且电子浓度只有 $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 我们的异质结样品在 30 nm 厚的 CdTe 中 77 K 时迁移率最大可达约 $6700 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 常

表 1 CdTe/PbTe(111) 界面带阶的理论计算和实验测量数值

Table 1. The VBO and CBO values of CdTe/PbTe (111) interface obtained by theoretical calculations and XPS measurements.

	理论计算 ^[18]	实验测量 ^[16]
VBO/eV	0.030	0.135
CBO/eV	1.380	1.145

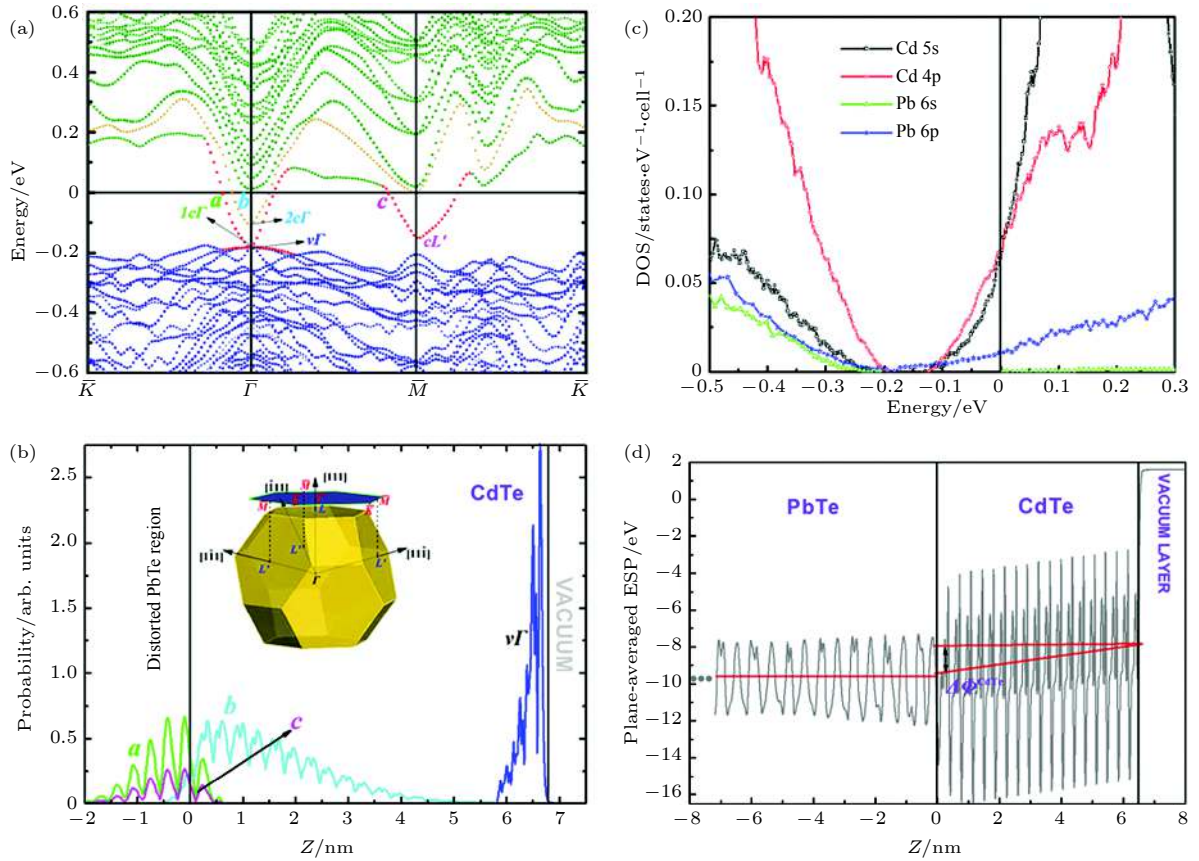


图 4 (a) PbTe(111) 上 CdTe 薄膜的能带结构; (b) 在 (a) 中标出的 a , b , c 和 $v\Gamma$ 各态面平均波函数平方, 插图为二维布里渊区和三维布里渊区的对应关系; (c) Cd 和 Pb 在 CdTe/PbTe(111) 界面处 s, p 的态密度; (d) CdTe/PbTe(111) 界面处的面平均电势^[18]

Fig. 4. (a) The band structure of the nanoscale CdTe film on the PbTe (111) surface; (b) the plane-averaged wave function squares of the a , b , c , and $v\Gamma$ states labeled in (a), the inset is the 2D BZ; (c) the DOS of the Cd and Pb valence s and p states at the interface of the CdTe/PbTe (111); (d) the plane-averaged ESP for the interface A formed with a 6.7 nm CdTe film on the PbTe (111) substrate^[18].

温下迁移率有 $300\text{--}400\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 电子浓度几乎不变, 尽管比报道的常温时的 CdTe 迁移率 ($1000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 略低, 但电子浓度高出 4 个数量级. 利用实验中测到的最大电子浓度和理论计算波函数分布得到的导电层厚度约 4 nm, 得到的二维电子气的面密度约为 $3.6 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$.

在真实材料中, PbTe 中存在 p 型的背景掺杂 (载流子浓度约 $5 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$), 而 CdTe 中存在 n 型的背景掺杂 (载流子浓度约 $5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$). 因为 PbTe 材料具有很大的介电常数 ($\epsilon_r^{\text{PbTe}} = 414$), 由 PN 结理论可知, PbTe-侧的带边应该几乎不弯曲. 根据密度泛函理论的计算结果, 我们利用薛定谔方程和泊松方程结合的自洽算法计算了界面附近的带边形状和电子面密度分布. 自洽计算中, 界面附近的初始电子平均面密度设为 $3.6 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$. 我们发现无论是否计入背景掺杂, PbTe 如此大的介电常数都不可能使电子限制在界面附近的

PbTe 褶皱层中. 但是我们的理论计算结果显示褶皱层存在一部分自由电子, 如图 4(b) 所示, 这意味着褶皱层的晶格扭曲已经改变了 PbTe 的介电常数. 由于 PbTe(111) 褶皱层中晶面间距为宽窄相间, 这与 CdTe(111) 晶面结构非常相似, 所以我们假设 PbTe 褶皱层中的介电常数与 CdTe 相同 ($\epsilon_r^{\text{CdTe}} = 10.2$). 图 5(a) 中的插图为自洽计算得到的 CdTe/PbTe 带边结构和电子面密度分布, 它很好地描述了带边结构对二维电子气形成所起到的作用, 电子分布与第一性原理计算的结果相一致, 界面处最大电子浓度为 $5.9 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$. 可以看到, 带阶大部分位于价带中, 与表 1 中计算得到的单一界面带阶参数完全相反. 这是由于在单一界面中, PbTe 和 CdTe 都被认为无限厚的, 没有极性界面引起的电场影响, 而对于由 CdTe 纳米薄膜形成的 CdTe/PbTe(111) 异质结界面, 极化电势差 ($\Delta\phi^{\text{CdTe}}$) 引起了能带弯曲, 使得 CdTe 靠近界

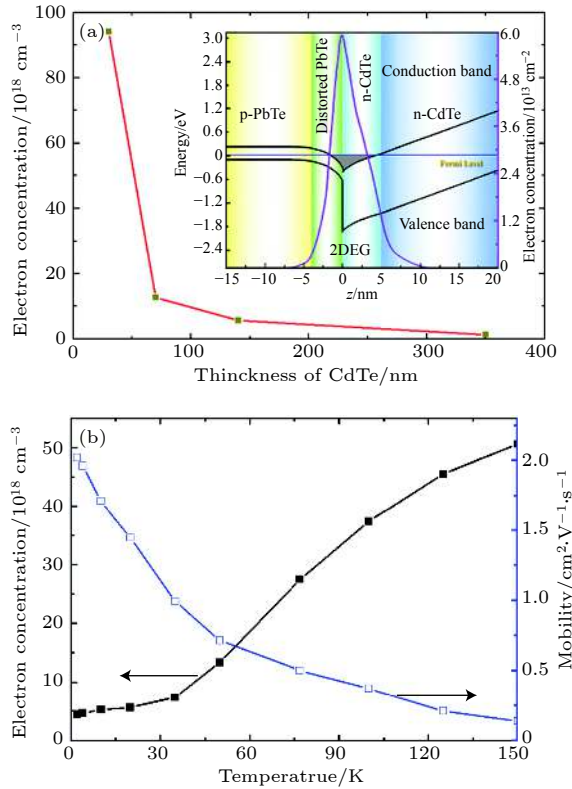


图 5 (a) 不同厚度 CdTe 覆盖层的 CdTe/PbTe(111) 异质结中测得的电子浓度, 内插图为通过薛定谔-泊松方程自洽求解得到的带边形状和电子面密度分布; (b) 2—150 K CdTe/PbTe(111) 异质结 2DEG 的电子浓度和迁移率^[18]

Fig. 5. (a) The electron concentrations in the CdTe/PbTe(111) heterojunction with different CdTe capping thickness measured at 300 K, the inset shows the band profile and the electron density of the CdTe/PbTe heterojunction calculated by a Shchrodinger-Poisson solver; (b) the electron concentrations and mobilities in the CdTe/PbTe heterojunction at different temperatures^[18].

面的导带边下移, 从而使这部分 CdTe 成为了 n 型导电材料.

由于 $\Delta\phi^{\text{CdTe}}$ 不随 CdTe 厚度 L_{CdTe} 的改变而改变, 所以电子气在 CdTe 区域的厚度随 L_{CdTe} 的增大而增大, 这就合理地解释了为什么霍尔测得的平均电子浓度随 L_{CdTe} 增大而减小, 但在 L_{CdTe} 大于 350 nm 时电子浓度仍保持 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上. 我们通过积分界面附近的 Cd 5s, 4p 以及 Pb 6p 态的电子密度估计的二维电子气的电子浓度高达 $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 与实验中估计的结果很接近. 如图 5(b) 所示, 在不同温度下对样品进行了霍尔测量, 结果表明 77 K 时电子浓度为 $3.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 迁移率 $6700 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$; 在温度为 2 K 时, 电子浓度为 $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率高达 $20200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 常温时迁移率为 300—400 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. CdTe/PbTe

(111) 异质结具有和 AlN/GaN 异质结相同的简单结构, AlN/GaN 异质结中同样存在高浓度 (77 K 时 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) 高迁移率 (77 K 时 $5000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 的二维电子气. 相比基于调制掺杂的二维电子气结构, 例如 GaAs/AlGaAs 系统^[31], 在 77 K 可以提供更高的迁移率 ($\sim 69000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$), 但是电子浓度只有约 $5.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. SiGe/Si 在 77 K 时获得了较高的迁移率 ($9000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$), 但电子浓度也相对较低 ($1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)^[32], ZnCdSe/ZnSe 系统在 4.2 K 下获得了可以相比的迁移率 $7900 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[33], 但是电子浓度比我们的结构小两个数量级. 从之前报道的 AlN/GaN 异质结以及本文中讨论的 CdTe/PbTe(111) 异质结可以看出, 通过调制掺杂在量子阱中获得的二维电子气不仅结构更加复杂, 而且浓度总是比单异质结极化界面上形成的二维电子气浓度低很多. 同时注意到 CdTe 比 CdZnSe 具有更大的自旋轨道耦合分裂能 (CdTe 为 0.95 eV, ZnSe 为 0.42 eV)^[34], 这有利于研究自旋电子学中的相关性质.

3 CdTe/PbTe(111) 异质结 2DEG 的输运性质

3.1 CdTe/PbTe(111) 异质结 2DEG 量子振荡

在 CdTe/PbTe(111) 异质结中的高迁移率 2DEG 在低温强磁场下表现出非常清晰的量子振荡. 如图 6 所示, 在温度为 0.3 K, 磁场最高至 14 T 的条件下, 纵向电阻 R_{xx} 在线性背景上出现了舒伯尼科夫-德哈斯 (Shubnikov de Hass, SdH) 振荡. 并且在 R_{xx} 显示极小值的磁场处, 霍尔电阻 R_{xy} 出现了明显的平台结构. 图 7(a) 为扣除线性背景后磁阻的振荡部分 R_{xx} . 利用振荡起始处的磁场 ($\sim 1.6 \text{ T}$) 及量子振荡临界条件 $\mu q B = 1$ 的标准, 可以推测出量子迁移率约为 $\mu q \sim 6000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 我们给每一个磁阻 R_{xx} 极小值分配朗道能级填充因子. 在 $B > 7 \text{ T}$ 的高磁场区域, 相邻振荡的填充因子增加数为 1; 而在 3—7 T 的磁场范围内, 相邻振荡的填充因子增加 2, 这源于自旋简并; 而在小于 3 T 的磁场区域, 相邻振荡的填充因子增加量为 4, 这意味着存在额外的一种 2 重简并机制, 我们推测这种 2 重简并与 PbTe 能谷的能谷简并有关. 图 7(b) 为填充因子 ν 与 $1/B$ 的关系, 从图中线型拟

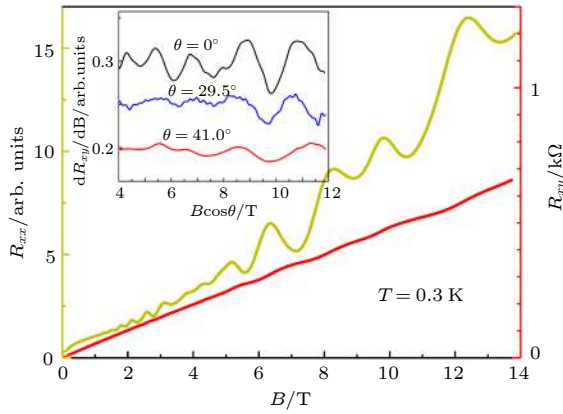


图6 CdTe/PbTe(111) 异质结的磁阻 R_{xx} 和霍尔电阻 R_{xy} , 其中内插图变为磁场角度的 dR_{xy}/dB [21]

Fig. 6. Magneto-resistance R_{xx} and Hall resistance R_{xy} in CdTe/PbTe(111) heterojunction. Quantum oscillations are observed at high magnetic fields. Plateau-like features are observed in R_{xy} at high B fields, where R_{xx} displays a strong minimum. Inset: dR_{xy}/dB versus $B \cos \theta$ at three selected tilting angles of the magnetic field [21].

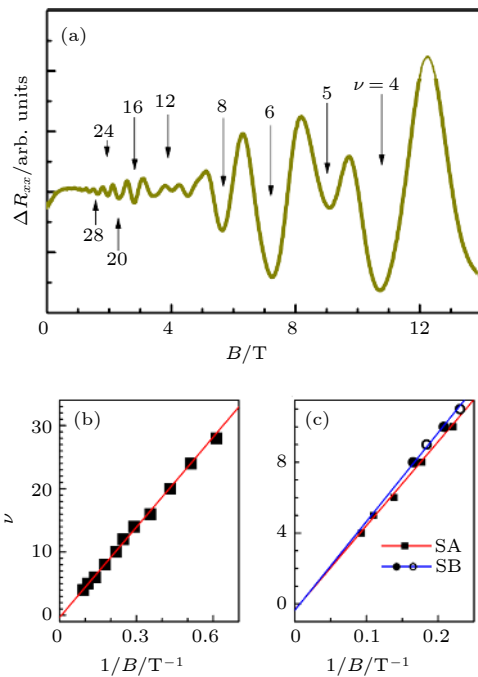


图7 (a) 扣除线性背景后的磁阻振荡部分 ΔR_{xx} , 箭头标示填充的朗道能级; (b) 朗道能级线性拟合, 在 $1/B = 0$ 处截距为 -0.34 , 接近 -0.5 ; (c) 图 (b) 中 $1/B = 0$ 附近的局部放大图, 同时加入了在另外的样品上重复实验得到的数据 (SB), 两组数据均表明, $1/B = 0$ 处的截距接近 -0.5 [21]

Fig. 7. (a) ΔR_{xx} (obtained after subtracting a smooth background from R_{xx}) as a function of magnetic field, the arrows mark the Landau level fillings; (b) Landau level fan diagram, the line is a linear fit to the data points, the intercept at $1/B = 0$ is -0.34 , close to -0.5 ; (c) the zoomed region close to $1/B = 0$ for sample A (SA), data from sample B (SB) are also included, in both samples, the intercept at $1/B = 0$ is close to -0.5 [21].

合的斜率可以得到 2DEG 的面密度约为 $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. 线性外插到 $1/B = 0$ 时, 截距为 -0.34 . 注意, 低磁场下霍尔效应测得的电子面密度为 $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 这要远大于从量子振荡得到的电子密度 $n \sim 1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. 二者之间的差异表明在 PbTe/CdTe 异质结系统中同时存在界面 2DEG 和体材料的载流子, 这里的体载流子很可能来自于 CdTe 层. 这种两类载流子的模型也与零磁场附近的正磁阻实验现象吻合. 霍尔电阻 R_{xy} 在磁场为 1 T 时已经偏离线性磁场依赖性, 此时已接近三维量子极限. 为了进一步确认量子振荡起源于 2DEG, 我们做了倾斜磁场角度的测量. 图 6 的内插图选定的几个倾斜角度下的 dR_{xy}/dB 与 $B \times \cos \theta$ 的关系, 图中可以清楚地看到量子振荡的极小值点的位置随着磁场垂直分量的变化而变化, 因而证明了量子振荡来源于 CdTe/PbTe(111) 界面处的 2DEG.

图 7(b) 和图 7(c) 中的线性拟合得出的 $1/B = 0$ 处的截距非常接近 -0.5 , 这表明 CdTe/PbTe(111) 界面处 2DEG 的贝里相位为 π , 即该 2DEG 为狄拉克电子系统 [35]. 但是, 本征的 PbTe 是一种常规绝缘体, 它如果要表现出狄拉克费米子的性质, 必须通过拓扑相变成为拓扑晶体绝缘体 (topological crystalline insulator, TCI), 实现这种拓扑相变的方法之一就是引入压应力 [36]. 最近, 已经有关于通过掺杂 Te_{Pb} 反位缺陷在 PbTe 中引入化学内应力将其转变成 TCI 的报道 [37]. 另外, 在高度应变的 InN 量子阱中, 会产生极性势场诱导的狄拉克电子系统 [38]. 这些工作可以帮助我们理解 CdTe/PbTe (111) 异质结 2DEG 中的狄拉克电子性质. 首先, 界面附近的 PbTe 不再是严格的等晶面间距结构, 特别是在界面最近处的 PbTe(111) 面间距增加, 有可能会产生面内的压应变, 从而引发能带翻转, 实现拓扑相变; 其次, PbTe 和 CdTe(111) 面均为极性面, 这不可避免地会引入相当大的界面极性势场, 这种势场与 PbTe 中强的自旋轨道耦合相结合, 能够使 2DEG 向狄拉克费米系统转变. 为了保证 π 贝里相位的准确性, 我们在高达 60 T 的脉冲强磁场下做了量子振荡实验, 可以分辨出朗道填充因子接近 1 的振荡, 从而更加准确地确定了朗道能级线性拟合中的截距, 即准确确定贝里相位. 如图 8(c) 所示, 线性拟合在 $1/B = 0$ 处地截距为 -0.52 ± 0.07 , 更确切地表明 CdTe/PbTe 异质结 2DEG 的贝里相位为 π , 所以该体系是一个狄拉克

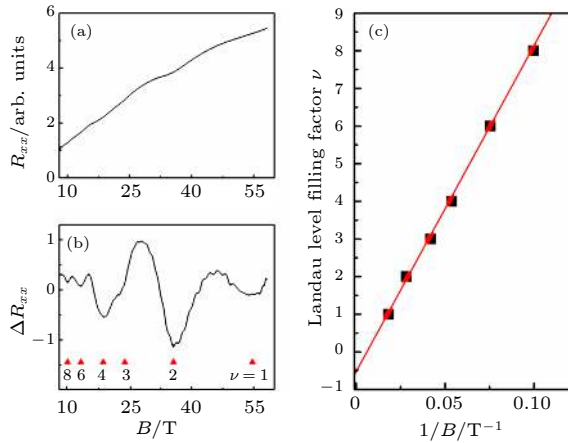


图 8 (a) CdTe/PbTe(111) 异质结的磁阻 R_{xx} ; (b) 扣除背景后的磁阻振荡部分 ΔR_{xx} 和填充因子 ν ; (c) 朗道能级线性拟合, 可以确切地看到 $1/B = 0$ 处截距为 -0.52 ± 0.07 ; 测量在温度 1.5 K, 磁场最高达 60 T 的条件下进行^[21]

Fig. 8. (a) R_{xx} measured at ~ 1.5 K, quantum oscillations are clearly seen; (b) after subtracting background, the oscillating part ΔR_{xx} is presented with the Landau filling factors marked by the red triangles; (c) Landau fan diagram linear fitting demonstrates that the intercept at $1/B = 0$ is -0.52 ± 0.07 ^[21].

电子系统. 鉴于此, CdTe/PbTe(111) 异质结 2DEG 无疑适用于研究自旋电子学以及相关器件应用.

3.2 CdTe/PbTe(111) 异质结 2DEG 的电场调控

实现对 2DEG 电子态的有效调控对于物理研究和器件应用具有非常重要的意义. 目前最常用的手段是通过外加电场调控 2DEG, 也就是场效应晶体管 (FET). 传统的手段是以 SiO_2 或者其他氧化物作为栅极介质, 构建金属-氧化物-半导体 (MOS) 三明治结构, 通过在类似于电容器构型的 MOSFET 器件上施加栅电压, 电荷可以在半导体表面积累, 实现对半导体的载流子调控. 但是受介电层击穿电压的限制, 该技术对载流子的调控能力有限. 日本的 Iwasa 等^[39] 发展了用离子液体做介电层的电双层场效应晶体管 (EDL-FET) 技术, 可以在固体-液体界面处形成一个厚度为纳米量级的具有超大电容的电容器, 通过施加较小的栅电压就可以获得超强电场, 其调控载流子的能力比传统的 MOSFET 高一个数量级. 我们采用了 EDL-FET 结构对 CdTe/PbTe(111) 异质结进行调控, 器件结构如图 9(c) 所示. 从图 9(a) 和图 9(b) 的输出特性曲线和转移特性曲线来看, EDL-FET 对 2DEG 确实起到了一定的调控效果, 但是由于 CdTe/PbTe 异质

结 2DEG 本身的电子浓度很高, 调控效果不显著, 开关比仅为 2. 这一点同样反映在图 9(d) 中的面电阻和温度的依赖关系上, 不同栅压下的电阻虽然有差异, 但是并没有数量级上的变化. 如果想获得高的开关比, 一方面需要降低 2DEG 本身的电子浓度, 另一方面可以尝试调控能力更加强大的手段, 比如最近发展的固态离子导体基场效应晶体管 (SIC-FET) 技术^[40]. 另外, 由于 FET 技术的调控只能到达介电层以下几十纳米深度范围, 所以我们必须设法让 2DEG 所在的 CdTe/PbTe 界面尽可能靠近介电层, 这就意味着我必须得设想办法尽可能地减薄 CdTe 覆盖层的厚度. 这对材料生长是一个新的挑战.

尽管未能取得理想的调控效果, 我们对 EDL-FET 调控 CdTe/PbTe 异质结 2DEG 的尝试还是在探索该体系的电子态性质方面起到了作用. 如图 10(a) 所示, 在不同栅压下, 2DEG 的 SdH 振荡发生了变化. 从图 10(b) 中可以更加清楚地看到这一点, SdH 振荡的振幅和频率都发生了变化. 图 10(c) 中的不同栅压下的朗道能级线性拟合斜率不同^[35], 说明费米面发生了变化, 即在 EDL-FET 的调控下, 2DEG 的费米能级扫过了狄拉克锥的不同位置. 同时, 在 $1/B = 0$ 处的截距不变, 表明没有发生拓扑相变, 该 2DEG 依然是一个狄拉克电子系统. 我们可以期待, 如果能够实现对 CdTe/PbTe 异质结 2DEG 的有效调控, 那么就可以详尽地研究这个狄拉克电子系统各个态的性质.

4 CdTe/PbTe(111) 异质结 2DEG 的物理效应及相关应用

4.1 CdTe/PbTe 异质结 2DEG 的声子屏蔽效应及潜在的热电应用

我们利用拉曼散射光谱研究 CdTe/PbTe(111) 异质结, 发现该异质结界面 2DEG 对 PbTe 的光学声子有很强的抑制效应. PbTe 晶体是以 NaCl 式的岩盐结构结晶的, 对于无晶格缺陷的单晶而言, 理论上其一阶振动模式是拉曼失活的, 因而理论预期在拉曼散射光谱的测量中观察不到声子散射峰. 然而, 由于形变、化学配比失衡、晶格失配或生长过程中的薄膜与衬底间的热失配等各种原因, 导致外延单晶薄膜偏离理想的 NaCl 晶体结构, 结果 PbTe 外延薄膜中并非所有的离子都位于反演

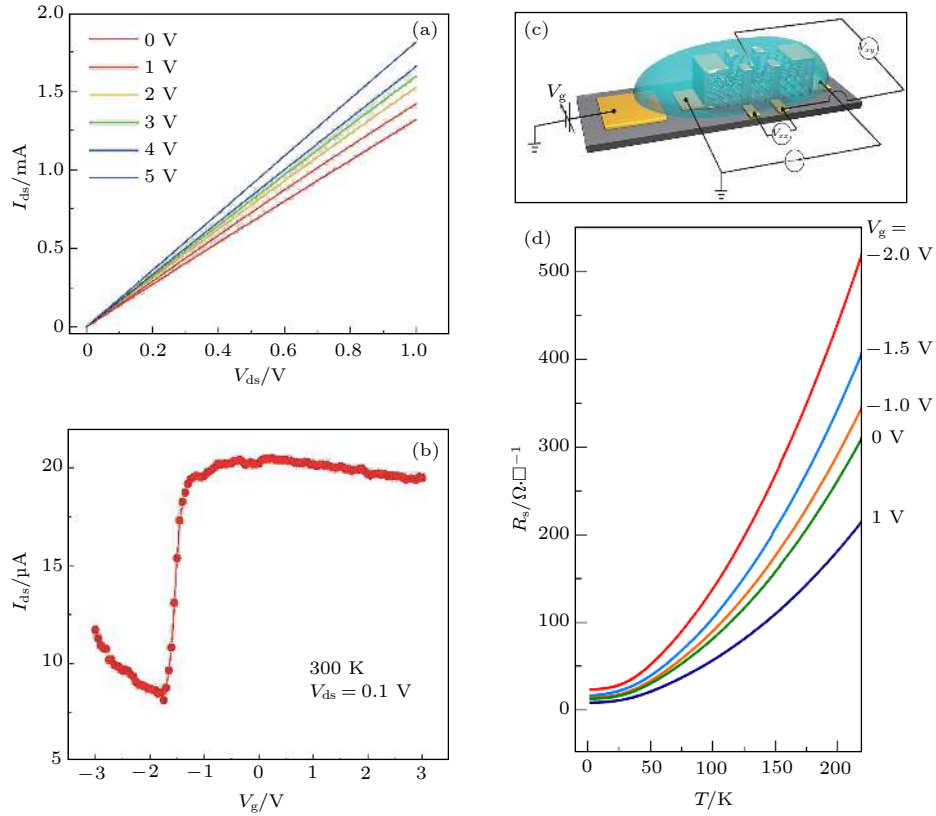


图 9 基于 CdTe/PbTe(111) 异质结的 EDL-FET (a) 输出特性曲线和 (b) 转移特性曲线; (c) EDL-FET 结构示意图; (d) 不同栅压下的面电阻和温度的依赖关系^[22]

Fig. 9. The output characteristic (a) and (b) transfer characteristic of the EDL-FET based on CdTe/PbTe(111) heterojunction; (c) the schematic diagram of the EDL-FET structure; (d) temperature dependence of sheet resistance R_s at selected gate voltages^[22].

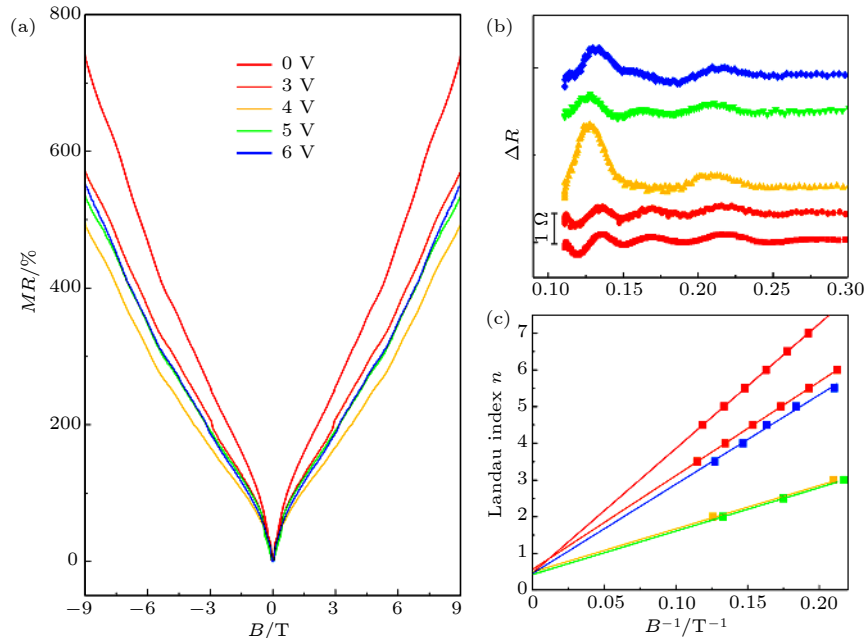


图 10 (a) 2 K 温度下不同栅压对应的磁阻; (b) 栅压调控下 SdH 振荡的振幅和周期变化; (c) 不同栅压下的 SdH 振荡的朗道能级线性拟合^[22]

Fig. 10. Gate-tunable SdH oscillation in 2DEG: (a) Magnetoresistance measured under perpendicular magnetic field at 2 K with various gate voltages; (b) SdH oscillations versus $1/B$ after subtracting the background, showing systematic changes to the oscillation amplitude and period with gate voltage; (c) a Landau fan diagram for SdH oscillation at different gate voltages^[22].

对称的中心,这就弱化了晶体对拉曼散射的选择定则.所以,理论上失活的声子模式在拉曼散射实验中经常可以看到,如图 11(a) 所示.我们将 CdTe/PbTe 异质结的拉曼谱与 PbTe 和 CdTe 各自的拉曼谱进行对比,如图 11(b) 所示,绿实线为 CdTe/PbTe 异质结构的拉曼谱,其中 CdTe 覆盖层的厚度为 30 nm.为了进行直接对比,图中也用红色实线给出了 PbTe 对比样品的拉曼谱.可以看出, CdTe/PbTe 异质结在 123, 141, 164 和 328 cm^{-1} 处出现了明显的拉曼峰,这些振动模式在关于 CdTe 的较早的研究文献中已有报道^[41]: 在 123 和 141 cm^{-1} 出现的拉曼峰分别为 Te 沉淀物的 A1 模式及 TeO_2 的 LO 声子模式,而在 164 和 328 cm^{-1}

处的两个峰是 CdTe 层的 LO 声子模式及其双声子模式.最有趣的是, CdTe 薄层下面所覆盖 PbTe 的声子模式从拉曼谱图中完全消失,即 PbTe LO (119 cm^{-1}), 2LO (238 cm^{-1}), CPPM ω_0 (183 cm^{-1}), $2\omega_0$ (366 cm^{-1}) 等.

研究表明, CdTe/PbTe(111) 界面高浓度的 2DEG 可以屏蔽晶格振动的极化效应,这将极大地抑制极性振动声子模式的振动强度,这也正是在测量 CdTe/PbTe(111) 异质结构的拉曼散射谱时观察不到下层 PbTe 拉曼信号的原因^[20].该声子屏蔽效应在 PbTe 的热电方面具有应用前景,因为热电材料要求在保持较好的导电性能的同时具有较低的热导率.在半导体材料中,声子是很重要的导热载体,通过抑制声子传热来降低热导率是一个有效的方法.在 PbTe 中,理论计算表明,在相应热电转换器件工作的 300—700 K 温度范围内,光学声子可以贡献高达 22% 的晶格热导率^[42].可以期待的是, CdTe/PbTe(111) 界面处有效的光学声子屏蔽效应,可以有效地降低基于 PbTe 的热电器件的热导率.同时, 2DEG 的高导电性又能提供导电通道,从而形成类似于 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格中实现的声子屏蔽/电子透射结构^[43],对发展高效率的热电器件极为有利.而且,在 PbTe-CdTe 合金中,已经观察到了由于晶格热导降低和电子态性质改善导致的热电优值增强^[44],这表明 CdTe/PbTe 异质结在热电器件应用方面是前景光明的.

4.2 表面等离子激元光致发光增强效应和红外探测器

我们很早就发现由 CdTe/PbTe(111) 界面上的表面等离子体 (surface plasmon, SP) 耦合导致的中红外光致发光 (photoluminescence, PL) 增强^[17].如图 12 所示,在实验上我们观察到了 CdTe/PbTe 单异质结具有明显的 PL 增强效应,并提出该效应是由 SP 与中红外光子共振耦合引起的.在 CdTe/PbTe 界面局域的高浓度 2DEG 是 SP 的载体,与 PbTe 层出射的中红外光子耦合形成局域 SP 模,增大了 PbTe 层中偶极子的辐射复合概率,实现了中红外 PL 的增强.这一发现对操控中红外 PL 和提升中红外光电器件的性能有一定的启发作用.而 PbTe 本身作为传统的窄带隙材料,本身就适合应用于红外光电器件应用领域.而 CdTe/PbTe(111) 异质结亦能在红外应用领域找到用武之地.这里仅

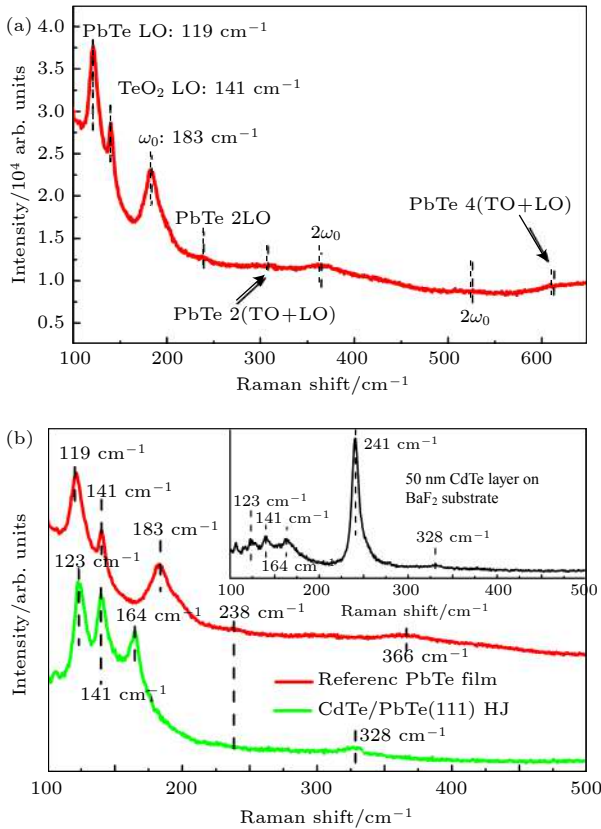


图 11 (a) PbTe 薄膜的拉曼谱图; (b) 30 nm 厚度的 CdTe 覆层的 CdTe/PbTe(111) 异质结的拉曼谱图 (绿色线), 内插图 BaF₂ 衬底上直接生长 50 nm CdTe 层的拉曼谱图; 为了便于直接对比, 图中也给出了 PbTe 样品的拉曼谱图 (红线)^[20]

Fig. 11. (a) Raman shifts for an epitaxial PbTe reference sample, multiple optical phonon modes dominate the spectral profile; (b) Raman shifts for a CdTe/PbTe(111) HJ with 30 nm CdTe capping layer (green line), the inset is a Raman spectrum for a 50 nm CdTe layer on a BaF₂ substrate. For direct comparison, the Raman shift of the reference PbTe film is plotted in a red line^[20].

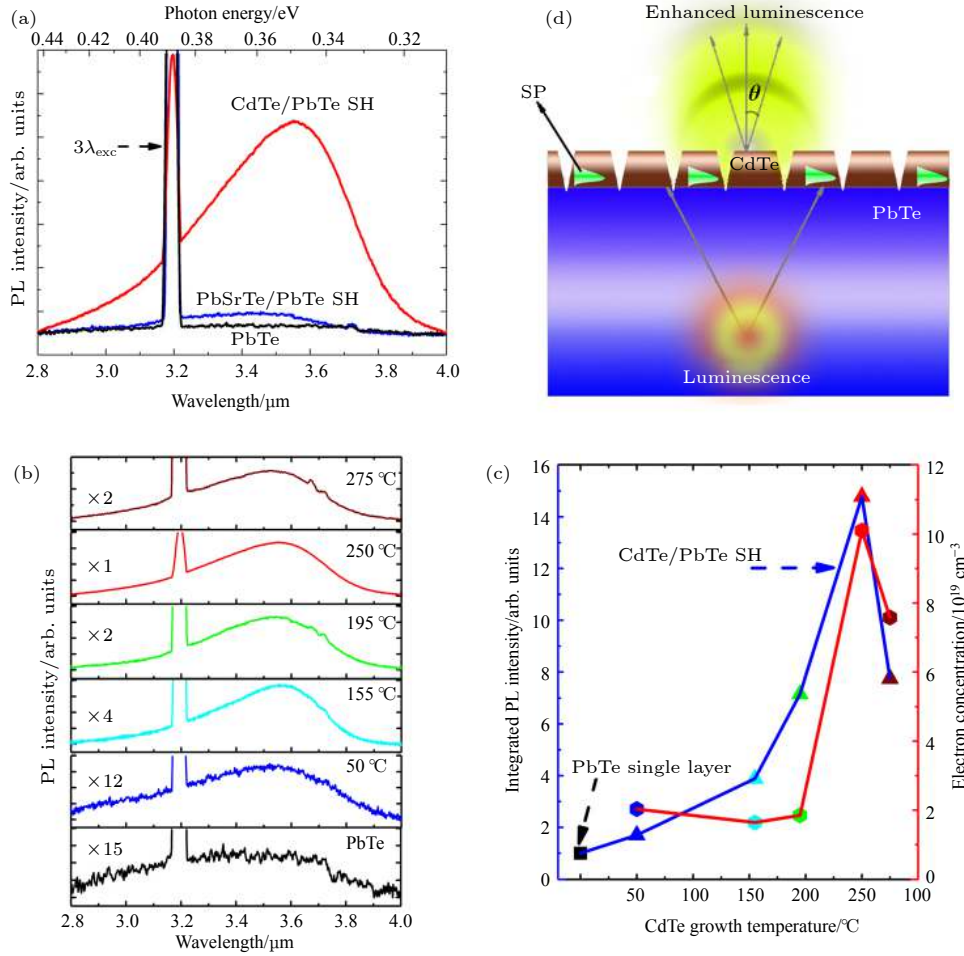


图 12 (a) CdTe/PbTe 单异质结样品、PbTe 体材料样品和 PbSrTe/PbTe 单异质结样品的 PL 谱, 图中 3.2 μm 处的尖峰是 1.064 μm 激光的散射光; (b) 不同 CdTe 生长温度的 CdTe/PbTe 单异质结的 PL 谱; (c) CdTe/PbTe 单异质结 PL 积分强度以及实验测得的电子浓度随 CdTe 生长温度变化曲线; (d) SP 与中红外光子耦合增强 PL 效应的示意图^[17]

Fig. 12. (a) Comparison of three typical MIR PL spectra measured at room temperature for a CdTe/PbTe single heterojunction (SH), a PbSrTe/PbTe SH, and a PbTe single layer; (b) MIR PL for CdTe/PbTe SHs with different CdTe growth temperature T_{CdTe} ; (c) integrated PL intensities derived from (b) and electron densities of the SHs measured by Hall effect versus T_{CdTe} , the square symbol represents PL intensity from a PbTe single layer; (d) schematic representation of CdTe/PbTe for plasmonic enhancement of MIR emission^[17].

举我们近期发展的基于 CdTe/PbTe 异质结 2DEG 的高速室温中红外探测器作为例子。

我们近期发展了基于 CdTe/PbTe 异质结 2DEG 的红外探测器, 其器件的原理很简单, 当中红外光照射在 CdTe/PbTe 异质结上时, PbTe 内会形成光生载流子, 并迅速进入到 2DEG 沟道内, 从而引起宏观上的电导变化, 所以基于该异质结的中红外探测器具有很高的响应速度. 我们的原型器件结构如图 13(a) 所示, 类似于一个典型的光电导探测器. 它的响应截至波长在 4 μm , 而且响应率随着偏压增大而增大, 如图 13(b). 使用时间尺度在飞秒量级的脉冲激光来激发探测器, 探测器的脉冲响应速度很快, 如图 13(c). 仔细对单个脉冲响应进

行分析, 可以看到, 该探测器的响应上升时间约 5 ns, 衰减时间约 50 ns, 如图 13(d). 并且, 它的探测率在室温下可以达到 3×10^{10} Jones. 总体而言, 作为一个工作在室温下的中红外探测器, 我们的 CdTe/PbTe 原型器件在响应速度和探测率上都具有商用研发价值. 而这仅仅是 CdTe/PbTe 异质结 2DEG 的应用的一个方面, 它还有可能在 HEMT、自旋器件等方面大显身手.

5 总结与展望

以 CdTe/PbTe 异质结为代表的 IV-VI 族化合物半导体异质结具有独特的性质, 它们不仅可在传

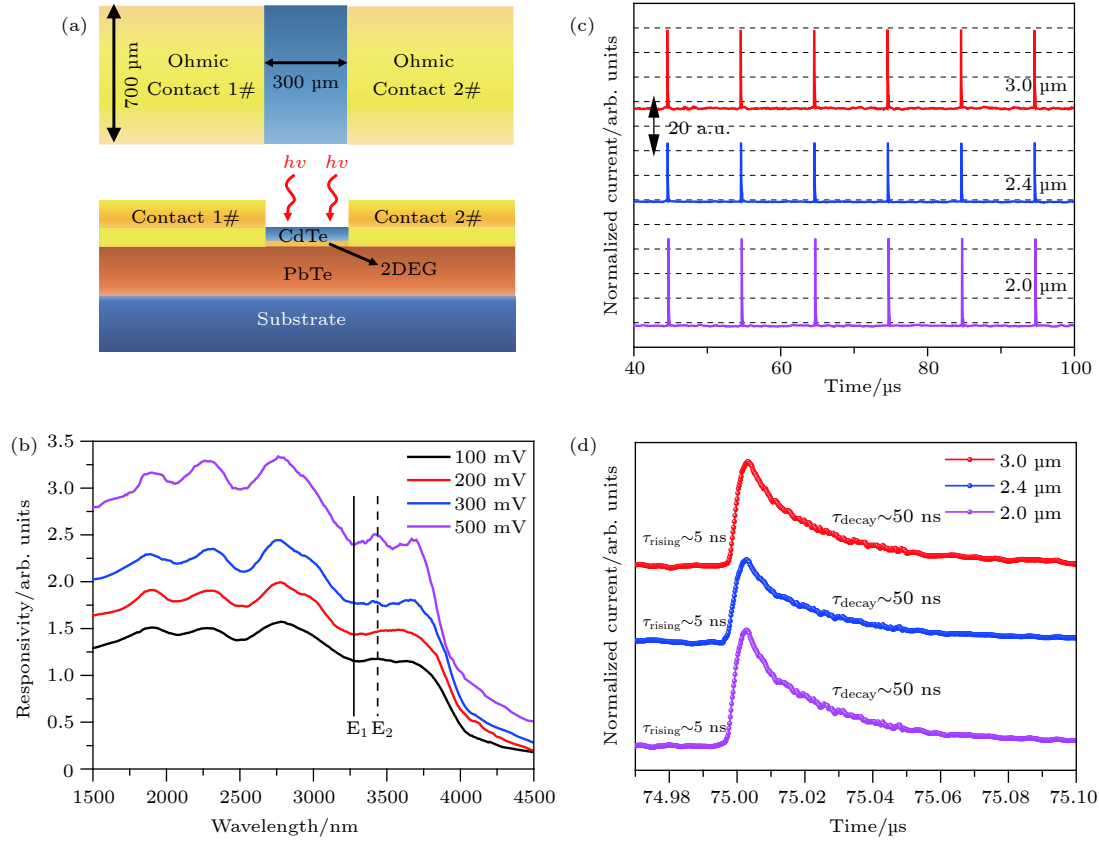


图 13 (a) CdTe/PbTe 异质结探测器的俯视图和侧视图; (b) 室温时探测器在不同偏压下的红外响应光谱; (c) 探测器在不同波长脉冲激光下的脉冲响应; (d) 探测器的时间分辨响应

Fig. 13. (a) Top-view and side-view of the CdTe/PbTe heterojunction photodetector; (b) the photoresponse spectra of the photodetector under different bias voltages at room temperature; (c) impulse photoresponses under laser of different wavelengths; (d) time-resolved photoresponse.

统的功能材料领域发挥重要作用, 还拥有令人兴奋的新奇物理. 特别是 CdTe/PbTe 异质结 2DEG 的发现, 为研究自旋轨道耦合效应提供了很好的平台, 同时也为将来发展自旋电子器件提供了一个选择. 这种特殊的晶格结构失配的异质结为人工构建半导体奇异结构提供了新的思路. 但是, 现在依然存在一些亟待解决的问题, 比如, 如何通过优化材料生长工艺提高 2DEG 的迁移率, 如何找到有效的调控手段对 2DEG 进行外场调控等. 不过, 现阶段的 IV-VI 族化合物半导体异质结已经展现出发展实用器件的潜力, 那么随着半导体工艺不断发展, 先进的技术一定能为这些问题找到解决方案, 届时 IV-VI 族化合物半导体异质结必将发挥更重大的作用.

参考文献

- [1] Bardeen J, Brattain W H 1948 *Phys. Rev.* **74** 230
- [2] Brattain W H, Bardeen J 1948 *Phys. Rev.* **74** 231
- [3] Nakamura S, Mukai T, Senoh M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687
- [4] Klitzing K V, Dorda G, Pepper M 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 494
- [5] König M, Wiedmann S, Brüne C, Roth A, Buhmann H, Molenkamp L W, Qi X L, Zhang S C 2007 *Science* **318** 766
- [6] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [7] Rogalski A 2012 *Opto-Electronics Review* **20** 279
- [8] Springholz G, Ueta A Y, Frank N, Bauer G 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2822
- [9] Yuan S, Springholz G, Bauer G, Kriechbaum M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5476
- [10] Rahim M, Arnold M, Felder F, Behfar K, Zogg H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 151102
- [11] Koga T, Harman T C, Cronin S B, Dresselhaus M S 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14286
- [12] Casian A, Sur I, Scherrer H, Dashevsky Z 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15965
- [13] Koike K, Honden T, Makabe I, Yan F P, Yano M 2003 *J. Cryst. Growth* **257** 212
- [14] Heiss W, Groiss H, Kaufmann E, Hesser G, Böberl M, Springholz G, Schäffler F, Koike K, Harada H, Yano M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 192109
- [15] Hasegawa M M, de Andrada e Silva E A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 205309
- [16] Si J, Jin S, Zhang H, Zhu P, Qiu D, Wu H 2008 *Appl. Phys.*

- Lett.* **93** 202101
- [17] Cai C, Jin S, Wu H, Zhang B, Hu L, McCann P J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 182104
- [18] Jin S, Cai C, Bi G, Zhang B, Wu H, Zhang Y 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235315
- [19] Jin S, Cai C, Zhang B, Wu H, Bi G, Si J, Zhang Y 2012 *New J. Phys.* **14** 113021
- [20] Zhang B, Cai C, Zhu H, Wu F, Ye Z, Chen Y, Li R, Kong W, Wu H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 161601
- [21] Zhang B, Lu P, Liu H, Jiao L, Ye Z, Jaime M, Balakirev F F, Yuan H, Wu H, Pan W, Zhang Y 2015 *Nano Lett.* **15** 4381
- [22] Zhang L, Shu T, Wu H, Ye Z, Zhu L 2019 *Phys. Status Solidi* **13** 1800551
- [23] Mascarenhas A 2012 *Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys* (Springer Science & Business Media)
- [24] Suzuki K, Seto S, Sawada T, Imai K 2002 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **49** 1287
- [25] Waghmare U V, Spaldin N A, Kandpal H C, Seshadri R 2003 *Phys. Rev. B* **67** 125111
- [26] Božin E S, Malliakas C D, Souvatzis P, Proffen T, Spaldin N A, Kanatzidis M G, Billinge S J L 2010 *Science* **330** 1660
- [27] Su C H 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 084903
- [28] Segall B, Lorenz M R, Halsted R E 1963 *Phys. Rev.* **129** 2471
- [29] Bissert G, Hesse K F 1978 *Acta Crystallographica Section B* **34** 1322
- [30] van de Walle C G, Martin R M 1987 *Phys. Rev. B* **35** 8154
- [31] Hiyamizu S, Mimura T, Fujii T, Nanbu K, Hashimoto H 1981 *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** L245
- [32] Ismail K, Meyerson B S, Wang P J 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 2117
- [33] Kikkawa J M, Smorchkova I P, Samarth N, Awschalom D D 1997 *Science* **277** 1284
- [34] Madelung O 2012 *Semiconductors: Data Handbook* (Springer Science & Business Media)
- [35] Ando Y 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 102001
- [36] Hsieh T H, Lin H, Liu J, Duan W, Bansil A, Fu L 2012 *Nat. Commun.* **3** 982
- [37] Ma S, Guo C, Xiao C, Wu F, Smidman M, Lu Y, Yuan H, Wu H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803188
- [38] Miao M S, Yan Q, van de Walle C G, Lou W K, Li L L, Chang K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 186803
- [39] Ueno K, Shimotani H, Yuan H, Ye J, Kawasaki M, Iwasa Y 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 032001
- [40] Lei B, Wang N Z, Shang C, Meng F B, Ma L K, Luo X G, Wu T, Sun Z, Wang Y, Jiang Z, Mao B H, Liu Z, Yu Y J, Zhang Y B, Chen X H 2017 *Phys. Rev. B* **95** 020503
- [41] Amirtharaj P M, Pollak F H 1984 *Appl. Phys. Lett.* **45** 789
- [42] Tian Z, Garg J, Esfarjani K, Shiga T, Shionomi J, Chen G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184303
- [43] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, O'Quinn B 2001 *Nature* **413** 597
- [44] Pei Y, LaLonde A D, Heinz N A, Snyder G J 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 670

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

Recent progress on IV-VI compound semiconductor heterojunction two-dimensional electron gas^{*}Ma Song-Song Shu Tian-Yu Zhu Jia-Qi Li Kai Wu Hui-Zhen[†]

(Department of Physics, State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 15 July 2019; revised manuscript received 12 August 2019)

Abstract

Semiconductor heterojunctions play a crucial role in exploring novel physics and developing advanced devices. Due to the characteristic electronic band structure, such as the narrow bandgap and the large spin-orbital interaction, the IV-VI compound semiconductor heterojunctions are not only of great importance to infrared detectors, but also arouse extensively concern in the frontier fields of physics, like topological insulators (TIs) and spintronics. Most excitingly, the two-dimensional electron gas (2DEG) with high electron density and high mobility is revealed at the interface of the typical IV-VI compound semiconductor CdTe/PbTe heterojunction, the formation of which is attributed to the unique twisted interface of the IV-VI compound semiconductor heterojunctions. Further researches demonstrate that the 2DEG system boasts prominent infrared photoresponse and is of Dirac fermion nature. This review presents the major progress in IV-VI compound semiconductor heterojunction 2DEG in the past decades. First, the formation mechanism of the twisted heterojunction 2DEG is discussed based on both theoretical and experimental results. By molecular beam epitaxy the novel lattice-mismatch heterostructure CdTe/PbTe with sharp interface was obtained and first-principle calculations revealed that the alternately changed atomic layer spacing played a crucial role in the formation of 2DEG. High resolution transmission electron microscope image of the interface clearly demonstrated the twisted interfacial structure and showed that the interfacial Te-sharing bonding configuration provided the excessive electrons. Second, we show the transport properties of the 2DEG under the condition of low temperature and high magnetic field, and the unambiguous π Berry phase of quantum oscillations indicate that the 2DEG is of Dirac fermion nature and demonstrate its potential for realizing two-dimensional TI and spintronic device. Moreover, the 2DEG exhibits quite high mobility, making it candidate for high electron mobility transistor. At last, the high-performance mid-infrared photodetector is displayed, which is built based on the typical IV-VI compound semiconductor CdTe/PbTe heterojunction. The most exciting feature of the detector is that it is able to achieve high-speed response with satisfying detectivity while working at room temperature, which could be a complementation to state-of-art mid-infrared photodetectors. In summary, the IV-VI compound semiconductor heterojunctions are of great significance not only in fundamental physics but also in device applications, and this review could provide the researchers with the main results in the field.

Keywords: IV-VI compound semiconductor heterojunctions, two-dimensional electron gas, Dirac fermions, infrared detectors

PACS: 68.35.bj, 71.10.Ca, 68.65.Fg, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.68.20191074

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1737109) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China.

[†] Corresponding author. E-mail: hzwu@zju.edu.cn

半导体极性界面电子结构的理论研究

张东 娄文凯 常凯

Theoretical progress of polarized interfaces in semiconductors

Zhang Dong Lou Wen-Kai Chang Kai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 167101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191239

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191239>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金属表面Rashba自旋轨道耦合作用研究进展

Recent progress in Rashba spin orbit coupling on metal surface

物理学报. 2015, 64(18): 187103 <https://doi.org/10.7498/aps.64.187103>

自旋轨道耦合作用下石墨烯pn结的电子输运性质

Electronic transport properties of graphene pn junctions with spin-orbit coupling

物理学报. 2015, 64(9): 097201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.097201>

Rashba自旋-轨道耦合下二维双极化子的基态性质

Properties of the ground state of two-dimensional bipolaron with Rashba spin-orbit coupling

物理学报. 2016, 65(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.177801>

Rashba自旋轨道耦合下square-octagon晶格的拓扑相变

Topological phase transitions in square-octagon lattice with Rashba spin-orbit coupling

物理学报. 2018, 67(23): 237101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180624>

光在Metasurface中的自旋-轨道相互作用

Spin-orbit interaction of light in metasurface

物理学报. 2015, 64(24): 244202 <https://doi.org/10.7498/aps.64.244202>

自旋-轨道耦合作用下双组分子量子气体中的动力学结构因子与求和规则

Dynamic structure factors and sum rules in two-component quantum gases with spin-orbit coupling

物理学报. 2016, 65(13): 131101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.131101>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

半导体极性界面电子结构的理论研究*

张东¹⁾ 娄文凯¹⁾ 常凯^{1)2)†}

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

2) (中国科学院大学拓扑量子计算卓越中心, 北京 100190)

(2019 年 8 月 16 日收到; 2019 年 8 月 18 日收到修改稿)

半导体电子结构的有效调控一直是人们长期关注的科学问题, 也是主流半导体材料物性与器件设计的核心科学问题之一. 传统栅极技术只能在小范围内改变半导体材料的带隙, 作者从理论上通过人工设计半导体极性界面, 产生约 10 MV/cm 的内建电场, 从而实现对 Ge、InN 等主流半导体带隙在 0—2 eV 范围内的有效调控, 并显著增强 Rashba 自旋轨道耦合强度, 作者进一步利用构建的多带 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 模型证明增强的 Rashba 自旋轨道耦合可以将常规半导体驱动至拓扑相. 文章重点介绍极性半导体 InN 的极性界面能隙调控; 以及 IV 族非极性半导体 Ge 的极性界面能带调控. 半导体极性界面的制备与主流半导体工艺兼容, 展现了极性界面在主流半导体量子结构的物性调控与光电器件中潜在的应用前景.

关键词: 自旋轨道耦合, 极化, 界面与异质结, 半导体**PACS:** 71.70.Ej, 77.22.Ej, 79.60.Jv, 61.82.Fk**DOI:** 10.7498/aps.68.20191239

1 引言

在过去的 80 年的时间内, Ge、Si、GaAs 等主流半导体伴随着集成电路技术和光电器件的发展, 成为基础研究和技術应用的热点. 从 20 世纪 80 年代开始, 随着半导体制备技术的进步和提高, 人们对半导体低维量子结构的研究兴趣日益浓厚. 当半导体材料缩小到纳米尺度时, 量子效应开始显现, 出现了许多有趣的新现象, 例如, 整数^[1]、分数霍尔效应^[2]及后来的自旋霍尔效应等能带拓扑现象^[3–7]. 随着半导体技术的进一步提高和发展, 人们可以期待有更多的新奇量子效应在半导体材料中涌现出来. 这些量子效应展现人们对半导体量子物性的有效调控, 不仅会导致基础科学的创新, 更具有潜在的应用前景甚至经济效应.

半导体量子结构物性调控的核心科学问题之

一是半导体能带的有效调控. 半导体体材料的能隙由半导体材料本征性质决定, 是影响其光电响应最重要的物理参数. 最有效的带隙调控手段是量子结构的制备及其栅压来改变半导体电子结构和物性. 栅极技术已被广泛地应用于集成电路工艺中, 取得了长足的进步和成功. 但现有的半导体栅极调控技术所能提供的电场强度范围约为 100 kV/cm 至 1 MV/cm, 只能小范围改变半导体能隙, 还无法满足对半导体量子结构能隙进行大范围调控的要求. 同时, 电场还能诱导和增强半导体材料中自旋轨道耦合强度, 为构造半导体自旋电子器件提供物理基础. 因此, 如何在半导体量子结构中实现极强的局域电场, 并对半导体能隙实现大范围地有效调控成为半导体物理的关键科学问题之一.

随着半导体技术的发展, 对于传统的主流半导体材料, 人们已可以通过 MBE 技术制备高质量的半导体极性界面. 由于表面/界面垂直方向对称性

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0303400) 和国家自然科学基金 (批准号: 11574303) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kchang@semi.ac.cn

缺失及化学环境改变, 界面处晶格、电荷、电子自旋和轨道的相互作用相比于体材料内部更为复杂. 半导体极性界面的研究可以追溯到日本科学家 S. Yoshida、H. Amano 等于 1983 年 [8]、1986 年 [9] 先后制备的 GaN/AlN 极性异质结构以及 1991 年美国 M. Khan 等制备的 GaN/AlGaIn 异质结 [10]. 这种多层极性异质结迁移率与单纯的半导体材料相比提高了几十倍. 后续的系统研究发现, 在半导体极性界面处, 可以产生丰富的层展现象 [11]. 例如, 破坏界面的空间反演对称性将使绝缘体出现导电性或铁电性; 破坏界面的时间反演对称性会引致磁性; 破坏界面的规范对称性则会导致超导、超流等特性 [11,12], 极性界面引致的 Spin-Galvanic 效应 [13].

综上所述, 极性界面本身具有丰富的物理亟待研究, 并逐渐成为新型功能器件的构建基础. 这一趋势正如诺贝尔奖获得者 Kroemer 教授当初的预言: “界面即器件” [14]. 本文中, 我们将重点介绍如何利用极性半导体界面设计实现局域的强电场, 及其引致的新物理与新效应.

2 极性半导体中的极性界面

2.1 极性半导体 III-V 族氮化物极化场起源

第三代半导体材料 III-V 族氮化物在白光照明和大功率电子器件中有重要而广泛的应用. 不同于一般的 III-V 族化合物半导体, 纤锌矿 III-V 族氮化物具有极强的自发极化与压电极化.

其中自发极化源于平衡态纤锌矿晶格结构本身的成键对称性破缺, 以 GaN 为例, Ga 原子与最近邻的 4 个 N 原子构成四面体结构, Ga 原子作为正电中心, 其实际位置与 N 原子的有效负电中心并不重合, 正电中心与负电中心空间上的分离就造成了一个天然的电偶极矩, 从而形成沿 [0001] 晶向的宏观有效极化场 (见图 1(a)), 成为纤锌矿 III-V 族自发极化的微观起源. 而压电极化则源于晶格内部电偶极矩对晶格失配或外部机械应力的响应. 相比于自发极化, 压电极化的存在更为广泛, 仅要求晶格中心反演对称性破缺, 因此在 III-V 族氮化物材料中, 自发极化与压电极化常常是同时存在的. 值得注意的是, 计算表明 [15], III-V 族氮化物纤锌矿半导体的压电极化强度要比一般的 III-V 族或 II-VI 族半导体材料高出一个数量级. 界面晶格匹

配关系可以设计压应力或张应力, 产生与自发极化或同向或反向的压电极化, 从而增强或减弱系统宏观极化场, 构成了纤锌矿极性半导体极性界面调控的物理基础 (见图 1(b)).

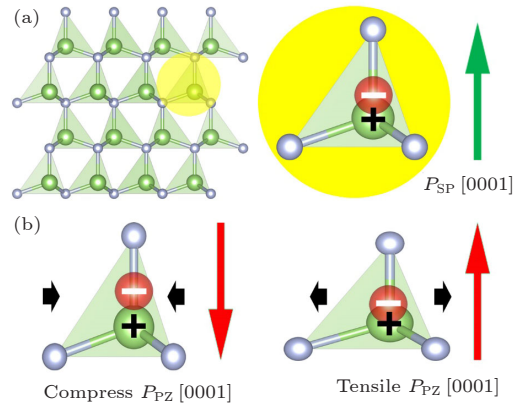


图 1 纤锌矿 III-V 族氮化物中自发极化 (a) 与压电极化 (b)
Fig. 1. Schematics of spontaneous polarization (a) and piezoelectric polarization (b). The orientations of piezoelectric polarization can be tuned by external strain.

2.2 GaN/InN/GaN 量子阱能隙调控

长期以来, 纤锌矿 III 族氮化物, 包括 InN、GaN 与 AlN 等材料, 由于在白光照明、高频大功率晶体管等方面的广泛应用引起人们广泛地关注. 这里我们首先考虑 GaN/InN/GaN 量子阱结构, 其中 GaN 与 InN 构成了 I 型异质结 (参见图 2). GaN 为带隙约 3.44 eV 的直接带隙半导体, 其晶格常数为 $a = b = 3.182\text{\AA}$; $c = 5.175\text{\AA}$; 而 InN 晶格常数为 $a = b = 3.548\text{\AA}$; $c = 5.751\text{\AA}$, 为直接带隙 0.64 eV 的半导体. GaN/InN/GaN 量子阱结构如

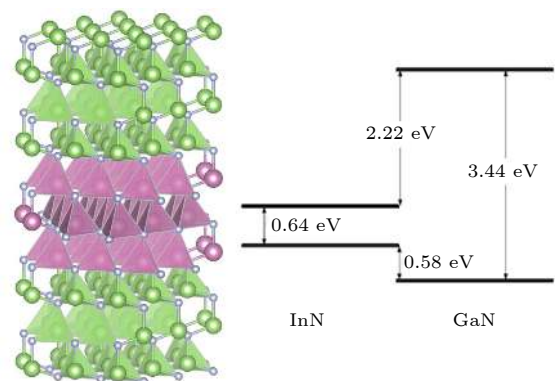


图 2 GaN/InN/GaN [0001] 方向生长量子阱示意图 (左), GaN、InN 带阶关系 (右)

Fig. 2. Schematics of GaN/InN/GaN QW (left panel) and the relative band alignment (right panel).

图 2 左侧所示, 量子阱生长方向为与自发极化平行的 [0001] 方向. 由于 InN 与 GaN 平面内晶格失配约为 12%, 极性界面应力引致的压电极化不容忽视, 与自发极化以及量子限域效应竞争, 共同决定了 GaN/InN/GaN 量子阱的电子结构.

图 3 中 (a)、(b) 所示分别为 InN 层厚为 2 层和 4 层时 GaN/InN/GaN 量子阱的能隙, 二者直接带隙分别为 0.8 eV 和 0 eV, 单层情形下能隙约为 2 eV, 此时量子限域效应占优势. 随着 InN 层数的增加, 量子限域效应衰减, 极化场显著降低系统能隙直至关闭能隙, 甚至能带翻转. 图 3(c) 清楚地表明极性面和非极性界面对能隙的影响. 对比沿自

发极性方向 [0001] 和非极性方向 [1010] 生长的 GaN/InN/GaN 量子阱带隙随 InN 层厚的改变, 非极性方向生长的量子阱, 其带隙总是高于极性方向生长的量子阱, 系统能隙无法被关闭. 而极性界面情形, 能隙在三层 InN 厚度时, 能隙接近零. 图 3(d) 展示了 GaN/InN/GaN 量子阱内建极化场随 InN 层厚改变的变化情况. 量子结构中内建极化场是自发极化与压电极化叠加的结果. 对于 GaN/InN/GaN 量子阱, GaN 区域的压电极化与自发极化同向, 而 InN 区域的压电极化与自发极化反向, 因此对于沿 [0001] 方向生长的量子阱, 内建极化场强度随着 InN 层厚增加下降较 [1010] 方向量子阱更快,

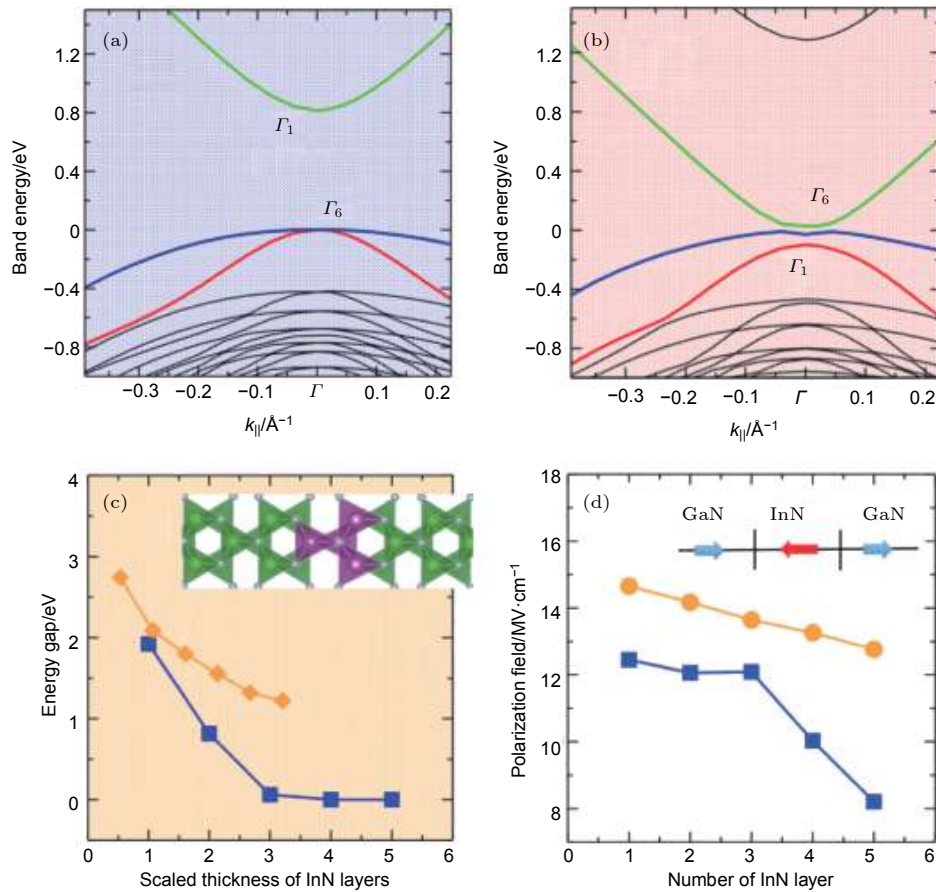


图 3 InN 厚度为 2 层 (a)、4 层 (b) 情况下 GaN/InN/GaN 量子阱 Γ 点直接带隙. (c) 极性方向 [0001] 与非极性方向 [1010] 生长 GaN/InN/GaN 量子阱带隙随 InN 层厚变化关系, 内插 [1010] 方向生长量子阱晶格示意图. (d) 内建极化场随量子阱中 InN 厚度变化关系, 蓝色与橙色点线分别表示极性方向 [0001] 和非极性方向 [1010] 生长量子阱情况. GaN、InN 区域极化场方向由内插图例示意

Fig. 3. (a) and (b) Band structure of a GaN/InN/GaN QW around the Γ point for 2 and 4 ML of InN, based on first-principles DFT-HSE calculations. The green lines represent electron states, red lines light-hole states, and blue lines heavy-hole states. (c) calculated energy gaps as a function of the thickness of InN layers for polar ([0001]) (blue squares) and nonpolar ([1010]) (orange diamonds) GaN/InN/GaN QWs. The thicknesses were scaled to the thickness of 1 ML of InN in a polar QW and therefore correspond to the number of InN layers in the polar case. The inset shows a ([1010]) QW with two InN layers. (d) polarization field as a function of number of inserted InN layers calculated by DFT-HSE (blue squares) and based on theoretical polarization constants (orange circles). The blue and red block arrows in the inset show the polarization direction of GaN and InN regions.

但内建电场强度均为 10 MV/cm 量级, 远远超过了半导体栅极技术所能达到的强度.

2.3 GaN/InN/GaN 量子阱中的拓扑相: $k \cdot p$ 理论模型

基于群论不变量理论发展的多带 $k \cdot p$ 理论模型具有物理图像清晰、计算量相对较小、可考虑尺寸较大的量子体系、外场效应 (如: 电场、磁场和应变场等) 易于计入等特点, 已经广泛成功应用于半

导体低维量子结构^[16–18]的研究. 并且晶体的对称性要求使得利用 $k \cdot p$ 模型中少许待定参量就可以将量子体系在布里渊区高对称点的能谱性质完全刻画, 近年来我们采用 30 带的 kp 模型可以刻画整个布里渊区的电子能谱.

我们发展了考虑应变效应的纤锌矿半导体结构八带 $k \cdot p$ 哈密顿量. 在 GaN/InN/GaN 量子阱系统^[19]中, InN 的轻空穴和重空穴之间的劈裂很小, 这样相对于 HgTe 的四带 BHZ 模型^[20], 我们

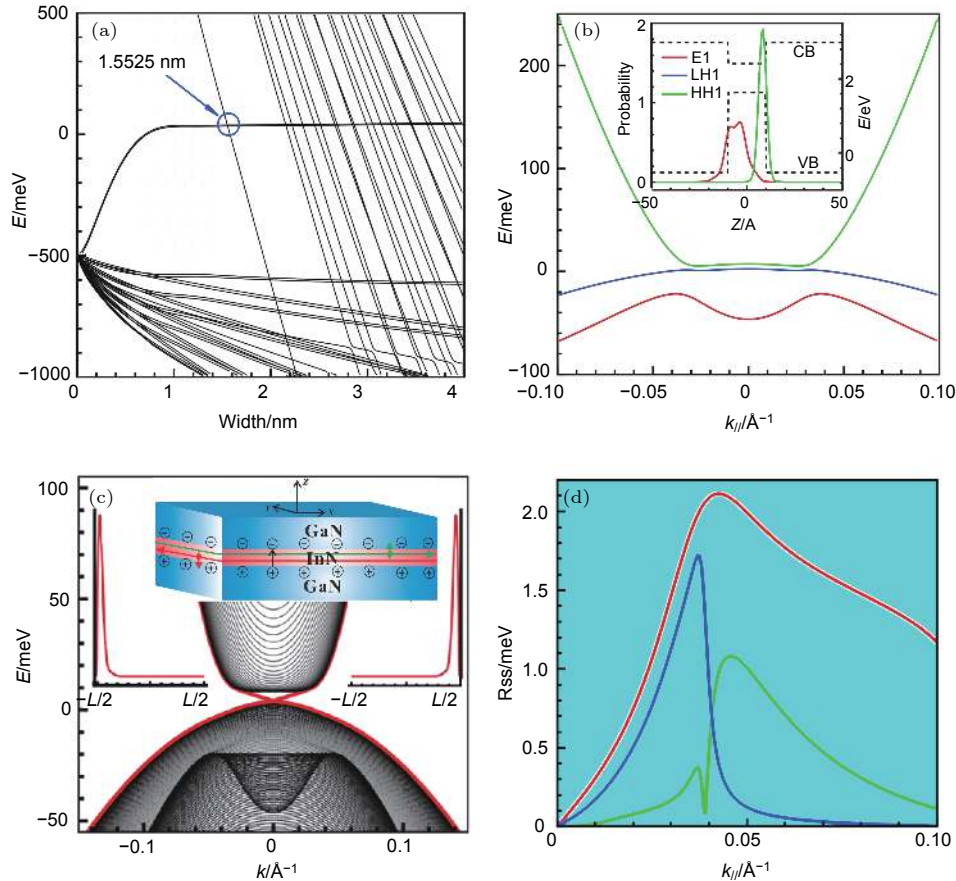


图 4 (a)GaN/InN/ GaN 量子阱能级随阱宽的变化关系; (b) 从八带 Kane 哈密顿量得到的 16 Å GaN/InN/ GaN QW 的能带结构, 红线, 蓝线和绿线分别代表电子态 E1, 轻空穴态 LH1 和重空穴态 HH1. 内插图为 E1, LH1 和 HH1 在波矢 $k = 0$ 处的波函数分布; (c) 通过求解有效六带模型得到的霍尔条带的能带结构. 左右插图显示了一对 Kramers 边缘态的密度分布: 左边是 $k_{||} = -0.1 \text{\AA}^{-1}$ 处的自旋态, 右边是 $k_{||} = 0.1 \text{\AA}^{-1}$ 处的自旋向下态. 中间插图为无限长霍尔条带的示意图, 其宽度 (沿 y) 为 1000 埃. 沿 [0001] 生长方向的厚度 (标记为 z) 包括 InN 量子阱区、加上两侧的两个 200 Å 厚的 GaN 势垒层. 黄线表示螺旋边缘态, 绿色箭头表示自旋方向. 短黑箭头表示极化电场方向. (d) 电子 (绿色), HH (蓝色) 和 LH (红色) 子带的 Rashba 自旋劈裂 (RSS)

Fig. 4. (a) The energy level varies with GaN/InN/GaN quantum wells width; (b) the energy band structure of 16 Å GaN/InN/GaN QW obtained from the eight-band Kane Hamiltonian, the red line, the blue line and the green line represent the electronic state E1, the light hole state LH1 and the heavy hole state HH1, respectively. The inner illustrations are the wave function distribution of E1, LH1 and HH1 at the wave vector $k = 0$; (c) band structure of the Hall bar obtained by solving the effective six-band model. The left and right insets show the density distributions of one Kramers pair of edge states: on the left the spin-up state at $k_{||} = -0.1 \text{\AA}^{-1}$, on the right the spin-down state at $k_{||} = 0.1 \text{\AA}^{-1}$; The middle inset is schematic of an infinite long spin Hall bar with a width (along y) of 1000 Å. The thickness along the [0001] growth direction (labeled as z) comprises the InN QW plus two 200-Å-thick GaN barrier layers on either side. The yellow lines show the helical edge states, and the green arrows show the spin orientation. The short black arrows indicate the polarization induced electric field; (d) rashba spin splitting (RSS) of electron (green), HH (blue) and LH (red) subbands.

构建一个有效六带 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 模型研究 InN 量子阱在极化电场下的电子结构.

图 4(a) 表述的是量子阱能级随阱宽的变化关系, 从八带 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 模型计算结果看出, GaN/InN/GaN 量子阱系统, 在阱宽大于 $15.5\text{\AA}$ 的时候, 带隙反转. 这一临界转变厚度, 大约为 5 个 InN 单层厚度. $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 模型使得我们能够对压变, 极化电场和自旋轨道耦合作用相互之间的竞争和调制进行详细研究, 同时也方便于我们揭示拓扑相变背后蕴藏的物理图像. 图 4(b) 为 GaN/InN/GaN 量子阱的反转带隙能谱图, 从图可以看出具有 Γ_6 对称性的电子态 E1 (红颜色标记) 在具有 Γ_8 对称性的空穴态 (重空穴态 HH1 绿线标记, 轻空穴态 LH1 蓝线标记) 下面, 能带发生反转. 内插图为 E1, LH1 和 HH1 在 $k=0$ 点处的波函数分布. 自旋轨道耦合在拓扑相变中起着十分关键的作用. InN 和 GaN 的本征自旋轨道耦合非常小, 数量级为大概几个 meV. 我们发现强烈的界面极化电场诱导了一个可观的 Rashba 自旋轨道耦合. 量子阱中的 Rashba 自旋轨道耦合吸引了人们的广泛注意, 因为 Rashba 自旋轨道耦合可以通过门电压 [21,22] 和能带工程 [23,24] 调控. 在图 4(d) 中, 我们从八带 Kane 模型出发, 估算 Rashba 自旋轨道耦合的强度为 $1\text{--}2\text{ meV}$ 数量级, 这与 InAs 和 HgTe 量子阱中的由于外加电场引起的 Rashba 自旋劈裂相当 [25–27]. 通常这种较强的 Rashba 自旋轨道耦合只能发生在重原子系统中.

更为直接的证据拓扑相变是在拓扑绝缘体中, 在边界处总会存在奇数对 Kramers 简并对 [5,28]. 边缘态能谱可以通过解有限宽度的自旋霍尔条带结构的有效六带模型而得到. 我们构造与生长方向垂直的自旋霍尔条带结构系统 (见图 4(c) 内插图), 并计算了该系统的边缘态. 能带结构在图 4(c) 中呈现, 图 4(c) 左右内插图还给出了边缘态的 Kramers 对的密度分布. 结果明显的表明: 在电子态 E1 和轻空穴态 LH1 之间的带隙内出现了边缘态, 边缘态的分布在实空间是局域在自旋霍尔条带结构的边界. 该系统中拓扑非平庸的带隙大概为 15 meV , 这比 HgTe/CdTe 系统中相当 [29], 但 InN 量子阱中无需重原子元素存在, 并可以被集成于 InN 基的晶体管中, 原则上可以被广泛应用于高频和高功率器件中 [30].

GaN/InN/GaN 量子阱结构目前已经被实验

成功制备 [31], 其中 InN 的厚度可以少至 $1\text{--}2$ 个原子层, 并且 GaN、InN 极性界面具有可原子级分辨的平整度, 我们所提出的 GaN/InN/GaN 量子阱中强烈的极化场及其能隙的大范围调控 [19] 为实验所验证 [32]. 这一量子相变是由材料本身具有的强的极化电场驱动的, 这是首次在弱本征自旋轨道耦合和常规轻原子半导体系统中提出利用本征极化电场实现拓扑绝缘体相.

3 非极性半导体的能隙调控

IV 族元素半导体如 Si、Ge 均为非极性半导体材料, 其晶格结构为金刚石型晶体, 原子间的键为纯共价键. 但相比于 III-V 族的化合物半导体, 如 GaAs 等重要光电材料, IV 族元素半导体存在着载流子迁移率较低、光电性能较差 (Si、Ge 均为间接带隙半导体材料) 的弱点. III-V 族化合物半导体大多具有闪锌矿晶格结构, 原子间形成的是极性键, 因此本质上存在极性界面, 非极性-极性半导体界面的生长有着长期的积累, 早期的工作着眼于降低 III-V 族化合物半导体集成电路的生产成本 [33]. 我们的工作 [34] 发现, 非极性半导体与极性半导体的极性界面, 不但可以显著改变非极性半导体材料的本征能隙, 同时可以使间接能隙转变为直接能隙, 使 Ge、Si 满足如太赫兹、红外等重要波段光电应用的需求.

3.1 IV 族非极性半导体极化场起源

我们考虑 GaAs-Ge 极性界面系统, GaAs 与 Ge 晶格常数均为 $5.65\text{\AA}$, 二者晶格完美匹配, 同时, Ge 本身具有中心反演对称性, 压电极化在该系统中的贡献微乎其微. 我们设计的 GaAs/Ge/GaAs 量子阱沿 [111] 方向生长, 这样的设计基于以下考虑: (1) 处于 GaAs 中间的 Ge 层, 其上下界面成键方式不同, 如图 5(a) 和 5(c) 所示, 上界面处 Ge 与 As 原子成极性键, 界面处积累电子, 下界面处 Ge 与 Ga 原子成极性键, 界面处积累空穴, 在 Ge 的量子结构产生内建极化场; (2) 极性界面使 GaAs 与 Ge 的布里渊区同时发生折叠, 其结果是倒空间 L 点的能带被折叠到 Γ 点, 如图 5(b) 所示, 由于体材料的 Ge 是导带底在 L 点的间接能隙半导体, 因此这样的界面设计可以使 Ge 的量子结构变为直接能隙.

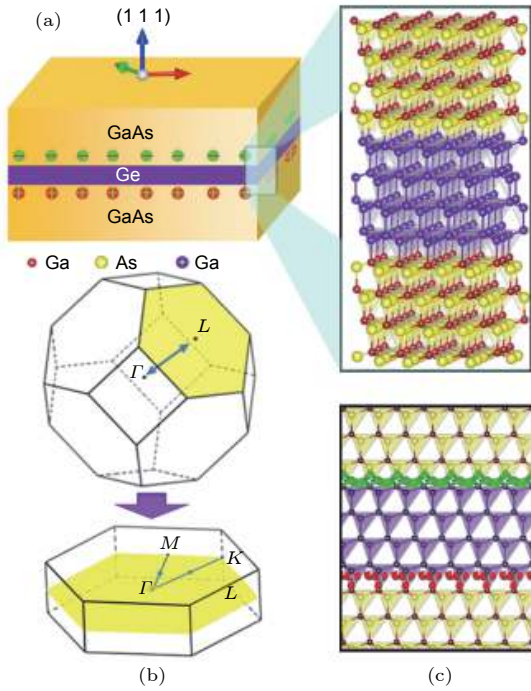


图 5 (a) GaAs/Ge/GaAs[111] 量子阱示意图, (b) 布里渊区折叠示意图, (c) GaAs/Ge/GaAs[111] 量子阱上下极性界面电荷积累示意图.

Fig. 5. (a) Schematic of the structure of an ultrathin Ge layer sandwiched by thick GaAs layers (the upper left-hand panel). The upper right-hand panel amplifies the atomic configuration of the GaAs/Ge/GaAs quantum well containing four bilayer Ge. Notice that the Ga and As atoms locate at the opposite interfaces which leads to a charge accumulation schematically shown in the left-hand panel. (b) the BZ of bulk Ge and the folded BZ of GaAs = Ge = GaAs QW along the [111] crystallographic direction. (c) the charge accumulation at two opposite interfaces obtained from the first-principles calculation. The red and green isosurfaces describe the positive and negative charge accumulations at opposite interfaces.

另外需要指出的是, GaAs/Ge 界面晶格常数的完美匹配使这一方案相较于大晶格失配的 GaN/InN/GaN 量子阱更易生长.

3.2 GaAs/Ge/GaAs 极性界面电子结构调控

尽管 GaAs/Ge/GaAs 量子阱中极化场的来源与 GaN/InN/GaN 量子阱截然不同, 极化场的强度仍可比拟, 约为 10 MV/cm 量级. GaAs/Ge/GaAs 量子阱的带隙由量子限域效应和极化场竞争决定, 随着 Ge 层厚的增加, 带隙由 1.6 eV 单调下降至 0 eV (见图 6(a)、(b)). 此外, GaAs/Ge/GaAs 量子阱破坏了 Ge 材料本身的中心反演对称性, 体系也具有较强的压电效应. 由于 GaAs 与 Ge 晶格的完

美匹配, 我们可以通过掺杂、机械应力等方式对量子阱施加平面内应力, 平面内的张应力会增强极化场, 使能隙降低, 而压应力则会削弱极化场, 是能隙增大. 对于 1% 范围内的形变, 带隙的变化是线性的, 且变化范围在 0.13 eV 左右 (见图 6(c)), 这使得我们可能通过 Ge 的层厚以及应力手段, 连续覆盖 0–1.6 eV 波段, 准确设计满足特定波段光电应用需求的 GaAs/Ge/GaAs 量子阱.

3.3 GaAs/Ge/GaAs 量子阱的拓扑相: $k \cdot p$ 理论模型

类比 GaN/InN/GaN 量子阱系统, 我们也尝试建立 GaAs/Ge/GaAs 量子阱 $k \cdot p$ 理论模型来刻画量子阱中的拓扑相变, 与 InN 不同的是 Ge 为间接带隙半导体材料. 为了完整刻画材料体系整个布里渊区的能带信息, 我们成功的发展了研究间接带隙半导体的三十带 $k \cdot p$ 理论模型^[34]. 三十带 $k \cdot p$ 模型可以有效在整个布里渊区中较准确的描述半导体的能带结构.

图 7(a) 为三十带 $k \cdot p$ 理论量子阱能带结构. 计算发现带隙附近最重要的态是自旋向上和向下的电子态 ($|E, \uparrow\rangle$ 和 $|E, \downarrow\rangle$), 以及自旋向上和向下的重空穴态 ($|HH, \uparrow\rangle$ 和 $|HH, \downarrow\rangle$). 值得注意的是, 电子和重空穴子带仅表示最低导带和最高价子带的主要分量, 实际上由于带间耦合而使得与电子和重、轻空穴态混合. 通过 $k \cdot p$ 理论计算, 我们首先确认 GaAs/Ge/GaAs 量子阱系统中的能带反转. 数值模拟表明, 当 Ge 层的厚度大于 18 Å 且量子阱受到约 0.5% 的拉伸应变时, 发生反转. 反转能带结构如图 7(a) 所示; 电子 Γ_1 态的能量低于价态 Γ_5 , 通常 Ge 和 GaAs 本征的自旋轨道耦合比较小, 不足以实现拓扑相变. 从图 7(a) 内插图的三十带的 $k \cdot p$ 理论计算中, 我们发现大的界面电场可以诱导一个相当大的 Rashba 自旋轨道耦合 (~ 15 meV), 量级上可与强自旋轨道耦合重元素体系的 HgTe 系统相比拟^[25,26]. 值得指出的是这里没有任何拟合参数, GaAs/Ge/GaAs 量子阱中的这种大的 Rashba 自旋轨道耦合是强电场的自然结果, 可以将体系驱动至拓扑绝缘体相.

在 GaAs/Ge/GaAs 量子阱中, 由于具有 Γ_5 对称性的轻空穴带远离对拓扑相变起主要作用的电子带和重空穴带, 而我们只关注体带隙 (10 meV) 内的边缘态, 因此我们将三十带哈密顿量约化到一个类似于 BHZ 的四带 $k \cdot p$ 模型, 以研究自旋霍尔

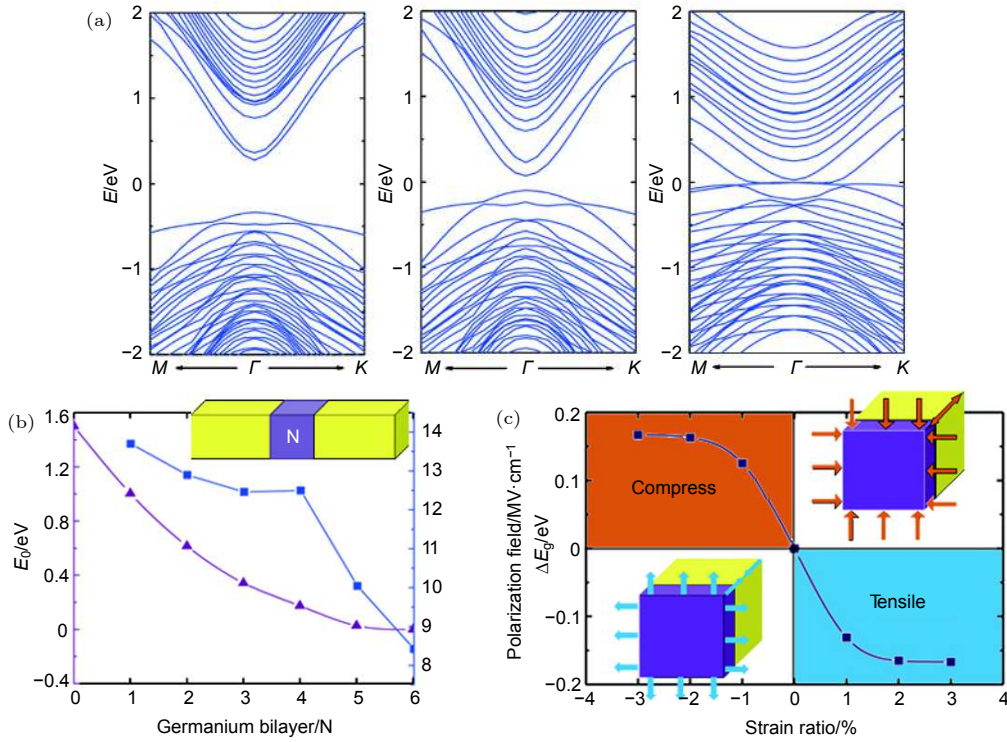


图 6 不同 Ge 层厚 GaAs/Ge/GaAs[111] 量子阱的带隙, (a) 从左至右分别对应 Ge 层厚为 2、4 个双原子层以及 4 个双原子层量子阱并考虑 3% 平面内张应力情况. 左下 (b) 为量子阱能隙以及内建电场大小随 Ge 层厚增加的变化关系. (d) 平面内应力对能隙的改变.

Fig. 6. (a) Band structures of GaAs/Ge/GaAs sandwiched structures with different Ge portions obtained from the first-principles HSE calculations. From left to right, two Ge bilayers, four Ge bilayers, and four Ge bilayers with 3% in-plane tensile strain. (b) the band gap (purple line with diamonds) and the inner polarization field strength (blue line with squares) as functions of the number of Ge bilayers. (c) the variation of band gap $E_g = E_{\text{strain}} - E_g$ as a function of in-plane strain.

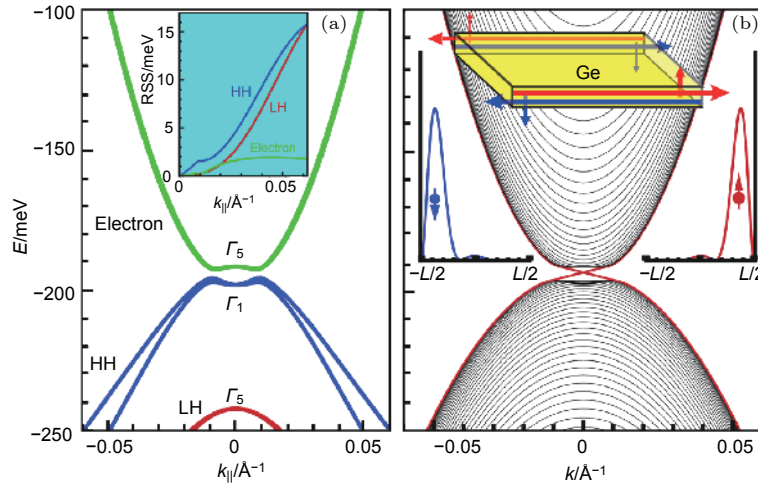


图 7 (a) 从 30 带 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 模型获得的具有 18 Å 的 Ge 层厚度的 GaAs/Ge/GaAs QW 结构的能带结构. 插图显示了电子, 重空穴 (HH) 和轻空穴 (LH) 的 Rashba 自旋分裂 (RSS). (b) 通过求解有效四带模型得到的量子线的能带结构. 无能隙的边缘态由图中的红线表示. 中心插图显示了量子线的示意图和螺旋边缘态. 右 (红色) 和左峰 (蓝色) 分别描述了在 $k_{||} = -0.01 \text{ Å}^{-1}$ 处的自旋向上和自旋向下边缘状态的密度分布.

Fig. 7. (a) Band structures of a GaAs/Ge/GaAs QW structure with 18 Å Ge layer thickness obtained from the 30-band $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ model. The inset shows the Rashba spin splitting (RSS) of electron, heavy hole (HH), and light hole (LH). (b) Band structure of the quantum wire obtained by solving the effective four-band model. The gapless edge states are shown by the red line. The central inset shows the schematic of the quantum wire and the helical edge states. The right (red) and left peaks (blue) describe the density distribution of the spin-up and spin-down edge states at $k_{||} = -0.01 \text{ Å}^{-1}$, respectively.

条带中的边缘态性质. 二维拓扑绝缘体的基本特征是在二维拓扑绝缘体边界附近存在螺旋边缘态. 我们考虑宽度为 1000Å 的量子线结构. 沿 (111) 生长方向上, 是由厚度为 18Å 的 Ge 层夹在两个 200Å 的 GaAs 层之间组成. 图 7(b) 为上述量子线的能带结构以及一对 Kramers 边缘态的密度分布. 如图所示, 新的能量分支出现并扫过整个体带隙, 这些态局域在量子线的边缘附近. 具有相同的面内动量 $k_{||}$, 自旋向上和向下的边缘态分布在量子线在相对边缘处. 这些螺旋边缘态的存在, 清楚地证明了这种二维 GaAs/Ge/GaAs 量子阱系统已被驱动之拓扑绝缘体相.

4 总结与展望

综上所述, 我们针对不同类型的半导体材料设计了相应的极性界面方案, 以调控半导体量子结构的电子结构. 对于极性半导体, 如 InN, 极化场的增强源于纤锌矿半导体中自发极化与压电极化的效果叠加; 而对于 Ge 等非极性半导体, 极化场则源于非极性半导体与极性半导体界面成键的电荷积累差异. 计算表明两种极性界面方案都可以产生 10 MV/cm 的内建极化场, 这样的内建极化场比当前最高记录的栅极电场高 1 个数量级, 可以在 0–2 eV 的大范围内有效调控主流半导体材料带隙, 从而可能实现广泛的光电器件应用. 同时, 极性界面产生的极化场显著增强了半导体系统的 Rashba 自旋轨道耦合效应, 足以将 InN、Ge 等主流半导体转变为非平庸带隙与 HgTe/CdTe 量子阱相当的拓扑绝缘体.

极性界面本身还具有丰富的物理亟待研究, 包括极性界面半导体界面的缺陷与重构, 电荷积累与转移的机制、以及新奇的物相与新原理的器件设计. 我们相信半导体极性界面这一领域既有丰富的物理, 也有较乐观的应用前景, 值得大家深入地开展实验和理论研究.

参考文献

- [1] Klitzing K V, Dorda G, Pepper M 1980 *Physical Review Letters* **45** 494
- [2] Tsui D C, Stormer H L, Gossard A C 1982 *Physical Review Letters* **48** 1559
- [3] Haldane F D M 1988 *Physical Review Letters* **61** 2015
- [4] Chang C Z, Zhang J, Feng X, Shen J, Zhang Z, Guo M, Li K, Ou Y, Wei P, Wang L L, Ji Z Q, Feng Y, Ji S, Chen X, Jia J, Dai X, Fang Z, Zhang S C, He K, Wang Y, Lu L, Ma X C, Xue Q K 2013 *Science* **340** 167
- [5] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [6] He Q L, Pan L, Stern A L, Burks E C, Che X, Yin G, Wang J, Lian B, Zhou Q, Choi E S, Murata K, Kou X, Chen Z, Nie T, Shao Q, Fan Y, Zhang S C, Liu K, Xia J, Wang K L 2017 *Science* **357** 294
- [7] Weng H, Fang C, Fang Z, Bernevig B A, Dai X 2015 *Physical Review X* **5** 011029
- [8] Yoshida S, Misawa S, Gonda S 1983 *Appl. Phys. Lett.* **42** 427
- [9] Amano H, Sawaki N, Akasaki I, Toyoda Y 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 353
- [10] Asif Khan M, Kuznia J N, Olson D T, George T, Pike W T 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3470
- [11] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, Keimer B, Nagaosa N, Tokura Y 2012 *Nat. Mater.* **11** 103
- [12] Natural Editorial 2012 *Nat. Mater.* **11** 91
- [13] Seibold G, Caprara S, Grilli M, Raimondi R 2017 *Physical Review Letters* **119** 256801
- [14] Kroemer H 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 783
- [15] Bernardini F, Fiorentini V, Vanderbilt D 1997 *Physical Review B* **56** R10024
- [16] Xia J-B 1989 *Physical Review B* **40** 8500
- [17] Xia J B, Zhu B F 1995 *Semiconductor Superlattice Physics* (Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers) (in Chinese) [夏建白, 朱邦芬 1995 半导体超晶格物理 (上海: 上海科学技术出版社)]
- [18] Chu J H 2005 *Narrow Gap Semiconductor Physics* (1 Ed.) (Beijing: Science Press) (in Chinese) [褚君浩 2005 窄禁带半导体物理学 (1 Ed.) (北京: 科学出版社)]
- [19] Miao M S, Yan Q, Van de Walle C G, Lou W K, Li L L, Chang K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 186803
- [20] Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C 2006 *Science* **314** 1757
- [21] Nitta J, Akazaki T, Takayanagi H, Enoki T 1997 *Physical Review Letters* **78** 1335
- [22] Grundler D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 6074
- [23] Winkler R 2003 *Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems* (Springer)
- [24] Zawadzki W, Pfeffer P 2004 *Semicond. Sci. Technol.* **19** R1
- [25] Yang W, Chang K, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 056602
- [26] Li J, Chang K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 222110
- [27] Li J, Yang W, Chang K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 035303
- [28] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [29] Knez I, Du R-R, Sullivan G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 136603
- [30] Mishra U K, Shen L, Kazior T E, Yi-Feng W 2008 *Proceedings of the IEEE* **96** 287
- [31] Songbek C, Akihiko Y, Hiroshi W, Yoshihiro I, Akihiko Y 2009 *Appl. Phys. Express* **2** 021001
- [32] Pan W, Dimakis E, Wang G T, Moustakas T D, Tsui D C 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 213503
- [33] Jiang W D, Zang X J, Wang X 1989 *Acta Phys. Sin.* **18** 205 (in Chinese) [蒋维栋, 张翔九, 王迅 1989 物理 **18** 205]
- [34] Zhang D, Lou W, Miao M, Zhang S-c, Chang K 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 156402

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

Theoretical progress of polarized interfaces in semiconductors^{*}

Zhang Dong¹⁾ Lou Wen-Kai¹⁾ Chang Kai^{1)2)†}

1) (*SKLSM, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

2) (*Center for Excellent in Topological Quantum Computation, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 16 August 2019; revised manuscript received 18 August 2019)

Abstract

The manipulation of electronic structures of conventional semiconductors remains the key issue of modern semiconductor physics and devices. Compare to limited modulation of semiconductors by conventional gate technique, we theoretically demonstrate that, polarized interfaces can generate a strong built-in electric field (about 10 MV/cm) in both polar and non-polar semiconductors, and the polarized interfaces can tune the band gaps in a wide range (approximately 0—2 eV), and significantly enhances the Rashba spin-orbit coupling strength as well. In this paper, we introduce polarized interfaces in polar semiconductor InN and non-polar semiconductor Ge, and generate topological insulator phases by polarized interfaces. The polarized interface is compatible with conventional semiconductor fabrication techniques and shows interesting physics and potential optoelectronic applications.

Keywords: spin-orbit coupling, polarization, interfaces, semiconductors

PACS: 71.70.Ej, 77.22.Ej, 79.60.Jv, 61.82.Fk

DOI: 10.7498/aps.68.20191239

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0303400) and National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574303).

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

硅/锗基场效应晶体管沟道中载流子 散射机制研究进展

赵毅 李骏康 郑泽杰

Progress of the study on carrier scattering mechanisms of silicon/germanium field effect transistors

Zhao Yi Li Jun-Kang Zheng Ze-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 167301 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191146

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191146>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超短沟道绝缘层上硅平面场效应晶体管中热载流子注入应力导致的退化对沟道长度的依赖性

Gate length dependence of hot carrier injection degradation in short channel silicon on insulator planar MOSFET

物理学报. 2015, 64(16): 167305 <https://doi.org/10.7498/aps.64.167305>

总剂量效应致0.13μm部分耗尽绝缘体上硅N型金属氧化物半导体场效应晶体管热载流子增强效应

Enhanced channel hot carrier effect of 0.13 μm silicon-on-insulator N metal-oxide-semiconductor field-effect transistor induced by total ionizing dose effect

物理学报. 2016, 65(9): 096104 <https://doi.org/10.7498/aps.65.096104>

绝缘体上硅金属氧化物半导体场效应晶体管中辐射导致的寄生效应研究

Radiation induced parasitic effect in silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

物理学报. 2018, 67(21): 216102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181372>

单轴应变硅N沟道金属氧化物半导体场效应晶体管电容特性模型

A model of capacitance characteristic for uniaxially strained Si N-metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

物理学报. 2015, 64(6): 067305 <https://doi.org/10.7498/aps.64.067305>

高跨导氢终端多晶金刚石长沟道场效应晶体管特性研究

Characterization of high-transconductance long-channel hydrogen-terminated polycrystal diamond field effect transistor

物理学报. 2018, 67(6): 068101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171965>

单晶金刚石氢终端场效应晶体管特性

Characteristics of H-terminated single crystalline diamond field effect transistors

物理学报. 2017, 66(20): 208101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.208101>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

硅/锗基场效应晶体管沟道中载流子 散射机制研究进展*

赵毅^{1)†} 李骏康¹⁾ 郑泽杰²⁾

1) (浙江大学信息与电子工程学院, 杭州 310027)

2) (之江实验室, 杭州 310000)

(2019年7月28日收到; 2019年8月14日收到修改稿)

随着金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor, MOSFET) 特征尺寸不断减小, 应变技术、新沟道材料和新器件结构等技术被学术界及产业界认为是持续提升器件性能的有效方法。本文从应变技术、新沟道材料和新结构器件三个方面研究载流子在输运中的散射机制: (1) 应变技术: 双轴拉伸应变能够改变载流子在不同能级之间的分布以及沟道的表面粗糙度, 从而影响库伦散射和表面粗糙度散射; (2) 新沟道材料: 在不同晶面的锗 (Germanium, Ge) 晶体管中, 电子在高场条件下的散射存在差异, 声子散射在 Ge(100) 晶体管中占主导, 而表面粗糙度散射在 Ge(110)、(111) 晶体管中占主导。在 SiGe 晶体管中, 合金散射主要作用于有效电场强度比较小的区域; (3) 新结构器件: 载流子超薄绝缘层上锗 (Germanium-on-Insulator, GeOI) 晶体管输运时, 会同时受到上下界面的影响, 库伦散射和表面粗糙度散射随着 Ge 层厚度降低而增加。Ge 层厚度的降低会改变电子在不同能谷间的分布, 进而影响电子的散射。

关键词: 载流子散射, 应变技术, 新沟道材料, 新结构器件**PACS:** 73.40.-c, 73.22.-f**DOI:** 10.7498/aps.68.20191146

1 引言

近几十年来, 硅 (Si) 基集成电路技术一直遵循着摩尔定律在高速发展 (图 1)。目前量产级的硅金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (metal-oxide-semiconductor field effect transistor, MOSFET) 等效沟道长度已经接近 10 nm, 进一步减小沟道长度将导致晶体管出现短沟道效应、速度饱和效应、介电击穿等一系列负面现象, 通过缩小器件尺寸来延续半导体技术进步的传统发展模式正面临硅材料物理极限的挑战。因此, 学术界和产业界提出了一些新的晶体管技术来继续推动摩尔定律的发展,

包括应变技术、新沟道材料和新结构器件 [1–5] 等。

决定场效应晶体管性能的一个重要参数是沟道反型层载流子的有效迁移率 (effective mobility) [6]。即使在短沟道, 甚至弹道传输器件中, 迁移率仍然可以很大程度上影响器件性能 [7]。应变技术和采用新沟道材料都是提高沟道载流子迁移率的有效手段。应变技术在 90 nm 以及更先进的集成电路技术中已被广泛采用 [8,9], 关于应变对载流子迁移率影响的深入理解至关重要。其次, 高迁移率新沟道材料器件技术也逐渐被提上日程, 半导体材料 Ge 因同时具有较高的电子和空穴迁移率而备受青睐 [10,11]。目前, 国际上对 Ge 器件的研究大都集中在工艺优化上 [12–14], 对 Ge 晶体管中载

* 浙江省自然科学基金重点项目 (批准号: Z19F040002) 和浙江省重点研发计划 (批准号: 2019C01158) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: yizhao@zju.edu.cn

流子的散射机理的研究还不够深入. 此外, 绝缘层上半导体器件具有两个界面, 需要考虑更复杂的散射机制^[15,16]. 本文将从应变技术、新沟道材料和新结构器件三个方面分析载流子的散射机制.

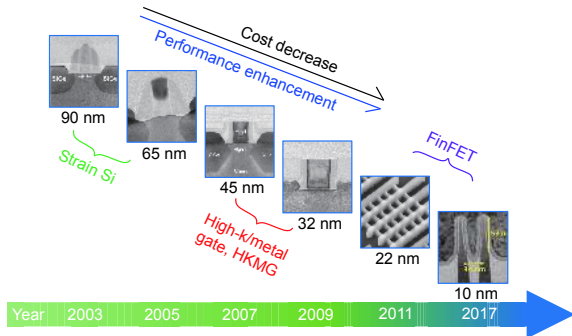


图1 集成电路技术节点随时间的演进, 图中提取了90 nm到10 nm技术节点

Fig. 1. Evolution of integrated circuit technology nodes: from 90 nm to 10 nm.

2 应变技术

应变技术能够通过改变沟道材料的能带结构, 从而有效地提高场效应晶体管的沟道载流子迁移率. 本文讨论的双轴拉伸应变技术, 主要通过改变库仑散射和表面粗糙度散射来影响晶体管的载流子迁移率.

2.1 应变技术对空穴库仑散射的影响

我们研究了双轴拉伸应变对 Si pMOSFET 中衬底掺杂浓度和界面态限制的库仑散射迁移率 (μ_{sub} 和 μ_{it})^[17]. 研究发现, 对于双轴拉伸应变 Si pMOSFET 来说, 随着衬底浓度的增大, 重空穴能

级和轻空穴能级互相靠近, 加剧了谷间散射, 导致沟道空穴迁移率降低 (图 2(a)). 此外, 还有一个重要的库仑散射来自于界面态 (D_{it}), 研究表明, 双轴拉伸应变提高了载流子在轻空穴能级的占据概率. 由于轻空穴能级上的载流子垂直于界面的有效质量比重空穴能级要小, 其在沟道中的分布也更远离界面, 因此拉伸应变能够降低由界面态引起的库仑散射 (图 2(b)). 而对于双轴拉伸应变的 Si nMOSFET 来说, O. Weber 等人证明情况刚好相反, 应变降低了 μ_{it} 且提升了 μ_{sub} ^[18].

2.2 应变技术对表面粗糙度散射的影响

对于工作在高场下的 Si MOSFET 来说, 沟道表面粗糙度散射是影响器件迁移率的主要因素^[19]. 衬底掺杂浓度的提高会引起晶体管工作电场的增大, 使得表面粗糙度散射对晶体管载流子运输的影响也越来越显著. 我们系统地研究了双轴拉伸应变对表面粗糙度的影响, 以及由此导致的电子和空穴迁移率的变化^[20]. 根据电子和空穴表面粗糙度散射限制迁移率在不同应变下的实验结果, 发现双轴拉伸应变能降低电子的表面粗糙度散射, 但是并没有降低空穴的表面粗糙度散射, 如图 3 所示. 进一步地, 我们利用超高分辨率的透射电镜 (TEM) 技术表征了无应变硅和应变硅晶体管的沟道/氧化物界面, 结果发现, 由于硅衬底中存在应力, 应变硅晶体管的表面粗糙度显著比无应变硅的小 (图 3(b)), 从而减弱了电子的表面粗糙度散射. 在此基础上, 提出了一种新的利用 TEM 图像计算 MOSFET 表面粗糙度散射影响迁移率的方法^[21], 利用该方法

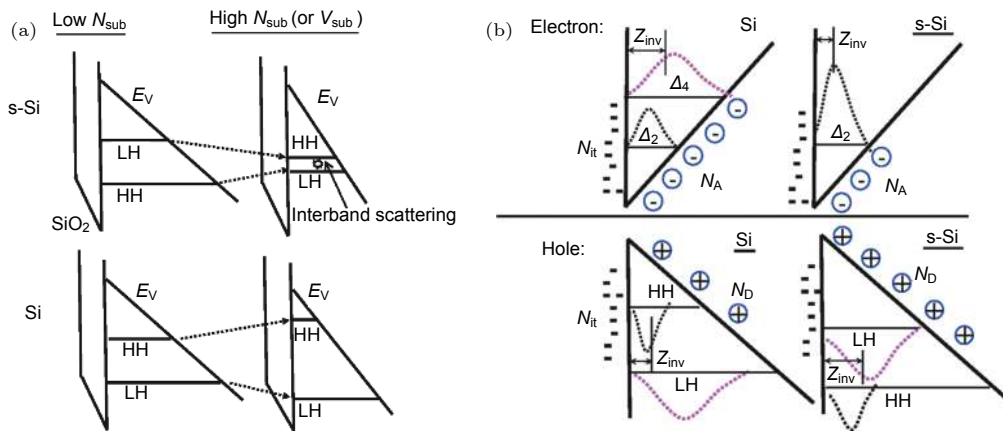


图2 (a) 拉伸应变和衬底浓度对空穴子能带结构的影响; (b) 双轴拉伸应变对电子空穴 μ_{it} 影响的示意图^[17]

Fig. 2. (a) Effects of tensile biaxial strain and N_{sub} on the hole subband structure; (b) schematic diagram of the interpretation for the effect of biaxial tensile strain on μ_{it} of electrons and holes^[17].

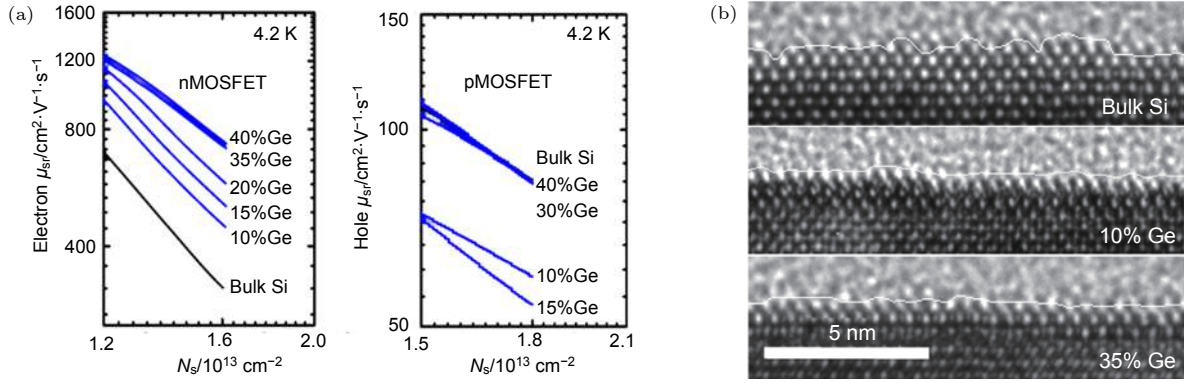


图 3 (a) 应变对电子和空穴表面粗糙度散射的影响; (b) 无应变硅和应变硅沟道表面粗糙度^[20]

Fig. 3. (a) Low-temperature electron and hole mobility versus N_s for Si and s-Si with different amounts of strain; (b) TEM photographs of Si and s-Si (10% Ge and 35% Ge) Si/SiO₂ interfaces^[20].

计算得到的表面粗糙度限制迁移率与实际在低温下的测试结果基本吻合。

3 新沟道材料

3.1 Ge nMOSFET 中电子的散射机制

不同于 Si, Ge nMOSFET 由于高场下载流子在 Δ 能谷中的占据率提高, 会引入 L 能谷与 Δ 能谷的谷间散射, 导致了高场散射机制的复杂化. 我们研究了 Ge(100), (110), (111) nMOSFET 中电子的库仑散射和表面粗糙度散射^[22]. 通过自洽求解薛定谔-泊松方程, 并结合实验测试结果, 计算分析了电子的声子散射限制迁移率 (μ_{ph}) 和表面粗糙度散射限制迁移率 (μ_{sr}), 提出了 Ge 沟道中电子的散射机制的统一模型 (图 4). 对于 Ge(100) nMOSFET, 高场下声子散射仍然是影响晶体管迁移率的主要散射机制, 而非表面粗糙度散射. 因此, 仅仅改善界面的粗糙度很难有效地提升 Ge(100) nMOSFET 的高场迁移率. 而对于 Ge(111) 和 (110) nMOSFET, 在高场下, 谷间散射减小, 同时载流子重新分布进

入具有较高 μ_{ph} 的 $L_{//}$ 能谷, 因而可以通过改善表面粗糙度来提升电子的高场迁移率.

3.2 SiGe 量子阱 pMOSFET 中的合金散射

由于 SiGe 衬底具有很高的空穴迁移率, 并且与 Si 基金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺兼容性较高, 因而采用 SiGe 沟道的 pMOSFET 是目前新材料器件研究领域的热点之一^[23]. 我们研究了 sSi/Si_{0.5}Ge_{0.5}/sSOI 量子阱 pMOSFET 输运特性, 分析了 SiGe 量子阱 pMOSFET 中空穴的分布, 提取了在室温和低温下的空穴迁移率 (图 5(a)), 并利用以下公式来研究合金散射对空穴迁移率的影响:

$$\mu_{\text{phonon+alloy}} = \left(\frac{1}{\mu_{300\text{ K}}} - \frac{1}{\mu_{15\text{ K}}} \right).$$

图 5(b) 的计算结果表明, 合金散射主要作用于有效电场强度 (E_{eff}) 比较小的区域, μ_{alloy} 对 E_{eff} 的依赖关系要弱于 μ_{ph} 的 $E_{\text{eff}}^{-0.3}$. 因而, 合金散射对于正常工作于高场条件的 SiGe 量子阱 pMOSFET 影响不大. 另外, 减小 SiGe 层厚度可以降低合金散射的影响.

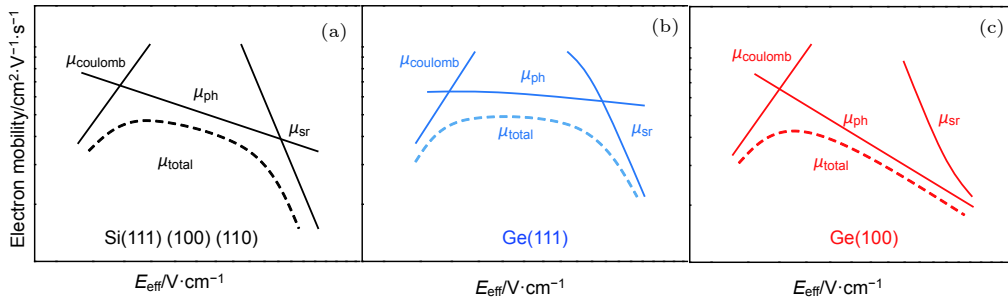


图 4 不同晶面的 Si 及 Ge nMOSFET 中的电子运输模型^[20]

Fig. 4. Electron transport models in Si and Ge nMOSFETs with different crystal faces^[20].

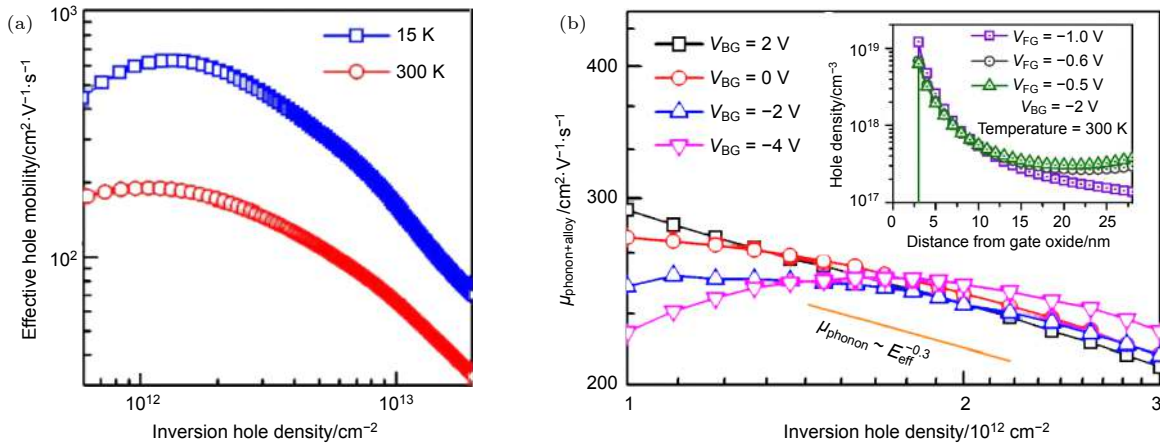


图 5 (a) SiGe 量子阱 pMOSFET 在 300 K 和 15 K 下的迁移率; (b) 根据实验结果计算出的 SiGe 量子阱 pMOSFET 中空穴 $\mu_{\text{alloy+phonon}}$ 随 N_{inv} 的变化^[23]

Fig. 5. (a) Extracted effective hole mobilities of the QW p-MOSFET at 15 and 300 K; (b) $\mu_{\text{phonon+alloy}}$ obtained from the extracted hole mobility at 300 and 15 K^[23].

4 新结构器件

GeOI MOSFET 是一种很有潜力的新结构晶体管, 能够很好地抑制晶体管的短沟道效应, 同时具有较高的载流子迁移率. 但是由于其器件结构的特殊性, GeOI MOSFET 具有上下两个 MOS 界面, 载流子受散射作用的影响更加明显, 且作用机理十分复杂.

4.1 绝缘层上锗 (germanium-on-insulator, GeOI) pMOSFET 中空穴的散射机制

X. Yu 等人研究了 GeOI p-MOSFET 迁移率对 Ge 薄膜厚度的依赖关系, 沟道最薄仅为 2 nm^[24]. 研究发现, 空穴迁移率受到 Ge 膜厚度影响, 当 Ge 薄膜变薄时, 空穴受到上下界面的影响更加严重, 空穴受到的库仑散射及声子散射增强, 使空穴的迁移率降低. 尤其是在 Ge 膜厚度小于 5 nm 时, Ge 薄膜厚度的不均匀直接限制了载流子在其中的输运特性. 进一步对传统晶体管的载流子散射模型进行了修正, 以适用于超薄 GeOI 晶体管, 新的模型凸显了 Ge 沟道厚度对迁移率的影响 (图 6).

由于 GeOI 晶体管的特殊结构 (gate/gate oxide/Ge/BOX/Si), 我们对 GeOI pMOSFET 中背面电压 (V_{BG}) 对空穴迁移率调控作用进行了研究^[25]. 研究发现, V_{BG} 对 GeOI 晶体管迁移率有着明显的调控作用. 图 7 提取了不同 N_{s} 数值下空穴有效迁移率. 可以发现, 当施加一个正向的 V_{BG} 时, 沟道中的空穴分布更加靠近栅氧/Ge 界面. 因此,

由 D_{it} 引起的库仑散射以及表面粗糙度散射会更加严重, 结果表现为空穴迁移率降低. 当 V_{BG} 为负时, 情况则刚好相反.

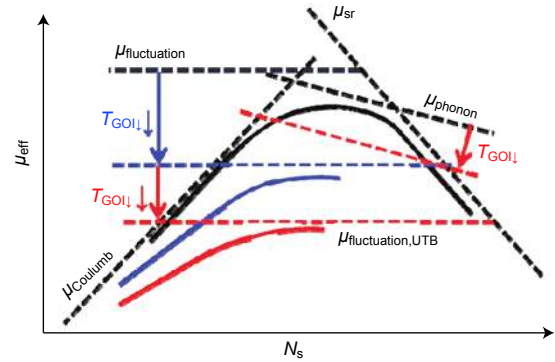


图 6 超薄 GeOI 晶体管中的载流子输运模型^[24]

Fig. 6. Carrier transport model in ultra-thin GeOI MOSFETs^[24].

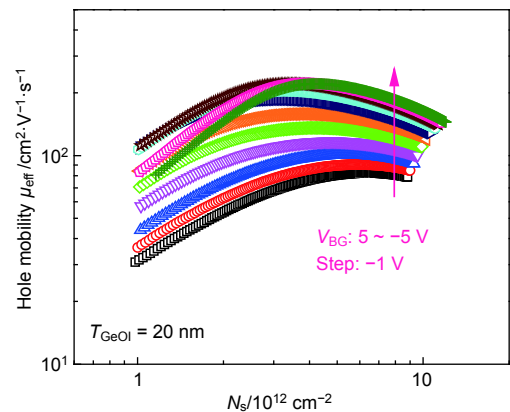


图 7 GeOI pMOSFET 空穴有效迁移率随 V_{BG} 的变化情况^[23]

Fig. 7. Hole mobility of UTB GeOI pMOSFETs with applying different V_{BG} ^[23].

上述分析可以再次证明, Ge/BOX、Ge/栅氧界面是影响 GeOI 晶体管迁移率的重要因素, 尤其是当 Ge 膜很薄时, 受到由 D_{it} 引起的库仑散射及表面粗糙度散射会大大增强。

4.2 GeOI nMOSFET 中电子的散射机制

W. H. Chang 等人研究了 GeOI nMOSFET 电子迁移率随沟道厚度的变化情况^[26]。研究发现, 当沟道厚度大于 10 nm 时, 随着厚度的变薄, 电子受到的库仑散射和表面粗糙度散射愈加明显, 因此电子迁移率随 Ge 膜厚度减小而降低 (图 8(a)); 而当 Ge 膜低于 10 nm 时, 由于量子效应, 电子在能级中的占据率会重新分配, L 能谷中的一部分电子会跃迁至 Γ 能谷, 引起了电子有效质量的减小, 从而提升迁移率 (图 8(b))。

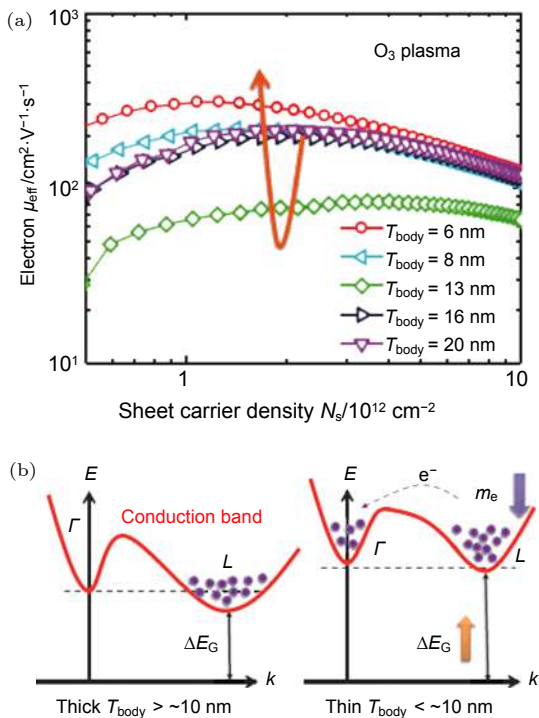


图 8 (a) 电子迁移率与 Ge 厚度关系; (b) 不同 Ge 厚度下电子在能级中的分布情况^[26]

Fig. 8. (a) T_{body} dependence of effective electron mobility characteristics; (b) band structure of UTB GeOI nMOSFET under different channel thickness^[26].

5 结 论

本文从应变技术、新沟道材料和新器件结构三个角度研究了载流子输运中的散射机制。应变技术可以有效提高载流子迁移率, 但是对于电子和空穴的作用不同。在低场时, 双轴拉伸应力减弱了衬

底掺杂对电子的库仑散射, 但增强了对空穴的库仑散射, 同时, 双轴拉伸应力提高了界面态对电子的散射, 降低了界面态对空穴的散射; 在高场时, 双轴张应力降低了电子的表面粗糙度散射, 但是并没有降低空穴的表面粗糙度散射, 该结果通过一种新的利用 TEM 图像计算 MOS 器件粗糙度散射影响的迁移率的方法得到验证。对于 Ge nMOSFET, 电子在不同晶面的 Ge 沟道中受到的散射机制不同, Ge (100) nMOSFET 在高场条件下声子散射仍然是影响迁移率的主要散射机制, 而在 Ge (111)、(110) nMOSFET 中, 表面粗糙度散射占主导地位。在 SiGe 量子阱 pMOSFET 中, 合金散射主要作用于有效电场强度比较小的区域, 而对高场迁移率影响不大。对于 GeOI MOSFET, 由于存在上下两个界面, 载流子输运会受到上下两个 MOS 界面的散射, 其作用机理更加复杂, 界面质量及 Ge 膜厚度均影响载流子的散射过程。

参考文献

- [1] Uchida K, Takagi S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2916
- [2] Wu H, Wu W, Si M, Peide D Y 2015 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* Washington DC, Dec. 7–9, 2015 p2.1.1
- [3] Nayak D K, Woo J C S, Park J S, Wang K L, MacWilliams K P 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2853
- [4] Liu C, Lu J W, Wu W R, Tang X Y, Zhang R, Yu W J, Wang X, Zhao Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **62** 167305 (in Chinese) [刘畅、卢继武、吴汪然、唐晓雨、张睿、俞文杰、王曦、赵毅 2015 物理学报 **62** 167305]
- [5] Zhao Y, Wan X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3003 (in Chinese) [赵毅、万星拱 2006 物理学报 **55** 3003]
- [6] Lee C H, Nishimura T, Tabata T, Lu C, Zhang W F, Nagashio K, Toriumi A 2013 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* Washington DC, Dec. 9–11, 2013 p2.3.1
- [7] Cheng R, Yin L, Wu H, Yu X, Zhang Y, Zheng Z, Wu W, Chen B, Peide D Y, Liu X, Zhao Y 2017 *IEEE Elec. Dev. Lett.* **38** 434
- [8] Chu M, Sun Y, Aghoram U, Thompson S E 2009 *Annu. Rev. Mater. Res.* **39** 203
- [9] Antoniadis D A, Aberg I, Chleirigh C N, Nayfeh O M, Khakifirooz A, Hoyt J L 2006 *IBM J. Res. Dev.* **50** 363
- [10] Lee C H, Nishimura T, Tabata T, Kita K, Toriumi A 2011 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **58** 1295
- [11] Zhang, R, Huang P C, Lin J C, Taoka N, Takenaka M, Takagi S 2013 *IEEE Trans. Elec.n Dev.* **60** 927
- [12] Zhang R, Chern W, Yu X, Takenaka, M, Hoyt J L, Takagi, S 2013 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* Washington DC, Dec. 9–11 2013 p26.1.1
- [13] Yeo Y C, Gong X, van Dal M J H, Vellianitis G, Passlack M 2015 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* Washington D C, Dec. 7–9, 2015 p2.4.1
- [14] van Dal M J H, Duriez B, Vellianitis G, Doornbos G, Oxland

- R, Holland M, Diaz C H 2014 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* San Francisco, Dec. 7–9, 2014 p9.5.1
- [15] Choi Y K, Asano K, Lindert N, Subramanian V, King T J, Bokor J, Hu C 1999 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* Washington D C, Dec. 5–8, 1999 p919
- [16] Ernst T, Cristoloveanu S, Ghibaudo G, Ouisse T, Horiguchi S, Ono Y, Takahashi Y, Murase K 2003 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **50** 830
- [17] Zhao Y, Takenaka M, Takagi S 2009 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **56** 1152
- [18] Weber O, Takagi S 2008 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **55** 2386
- [19] Takagi S, Toriumi A, Iwase M, Tango H 1994 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **41** 2357
- [20] Zhao Y, Takenaka M, Takagi S 2009 *IEEE Elec. Dev. Lett.* **30** 987
- [21] Zhao Y, Matsumoto H, Sato T, Koyama S, Takenaka M, Takagi S 2010 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **57** 2057
- [22] Wu W, Li X, Sun J, Zhang R, Shi Y, Zhao Y 2015 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **62** 1136
- [23] Yu W, Wu W, Zhang B, Liu C, Sun J, Zhai D, Yu Y, Shi Y, Zhao Y, Zhao Q T 2014 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **61** 950
- [24] Yu X, Kang J, Takenaka M, Takagi S 2015 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* Washington D C, Dec. 7–9, 2015 p2.2.1
- [25] Zheng Z, Yu X, Zhang Y, Xie M, Cheng R, Zhao Y 2018 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **65** 895
- [26] Chang W H, Irisawa T, Ishii H, Hattori H, Ota H, Takagi H, Kurashima Y, Uchida K, Maeda T 2017 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **64** 4615

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

Progress of the study on carrier scattering mechanisms of silicon/germanium field effect transistors^{*}Zhao Yi^{1)†} Li Jun-Kang¹⁾ Zheng Ze-Jie²⁾¹⁾ (College of Electronic Engineering and Information Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)²⁾ (Zhejiang Laboratory, Hangzhou 310000, China)

(Received 28 July 2019; revised manuscript received 14 August 2019)

Abstract

As the feature size of Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors (MOSFETs) continues to decrease, large numbers of new problems appear. Techniques such as strain project, new channel materials and new device structures are considered by academics and industry to be effective ways to continue to improve device performance. In this paper, the scattering mechanism of carriers in the device channel is studied from three aspects: strain technique, new channel material and new structure device: (1) strain technique: Biaxial tensile strain can change carrier distribution among different energy levels, which affects Coulomb scattering and Coulomb mobility. Furthermore, from the TEM image, it is found that biaxial tensile reduces the channel surface roughness for Si nMOSFET, leading an enhancement of electron mobility. However, no such similar phenomena were observed in pMOSFET. Based on this, a new method for calculating the mobility of MOSFET surface roughness scattering using TEM image has been proposed. (2) New channel material: In the germanium (Ge) transistors with different crystal faces, the scattering mechanisms of electron under high field conditions are different. The phonon scattering dominates the Ge(100) transistor, while the surface roughness scattering dominates the Ge(110), (111) transistors. This result is quite different from Si MOSFET. Therefore, a unified model for the scattering mechanism of electron in Ge nMOSFET has been proposed. In SiGe transistors, alloy scattering mainly play a role in the region with relatively small effective electric field (E_{eff}). The strength of alloy scattering would be weakened in high field and could be decreased by reducing the thickness of SiGe layer. (3) New structure devices: In ultra-thin body germanium (GeOI) transistors, carrier transport is influenced by high- k /channel interfaces, as well as Ge channel/buried oxide (BOX) interface. As the Ge layer thickness decreases, carrier distribution is closer to the interfaces, which intensifies Coulomb scattering and surface roughness scattering. As a result, the mobility in GeOI transistor decreases as the thickness scaling. In addition, the distribution of electron in different energy valleys changes with the thickness decrease in Ge layer, which affects the scattering of electrons. When the Ge film is lower than 10 nm, a part of electron in the L valley will move to the Γ valley, causing the decrease of electron effective mass and increasing the electron mobility.

Keywords: carrier scattering, strain technique, new channel materials, newstructure transistors**PACS:** 73.40.-c, 73.22.-f**DOI:** 10.7498/aps.68.20191146

^{*} Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of Zhejiang province, China (Grant No. Z19F040002), and the Key Research and Development Program of Zhejiang province, China (Grant No. 2019C01158)

[†] Corresponding author. E-mail: yizhao@zju.edu.cn

自旋和电荷分别掺杂的新一类稀磁 半导体研究进展

邓正 赵国强 靳常青

Recent progress of a new type diluted magnetic semiconductors with independent charge and spin doping

Deng Zheng Zhao Guo-Qiang Jin Chang-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 167502 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191114

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191114>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ag-Cr共掺LiZnP新型稀磁半导体的光电性质

Photoelectric properties of Ag and Cr co-doped LiZnP new diluted magnetic semiconductors

物理学报. 2018, 67(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180450>

Cu掺杂ZnO稀磁半导体磁电性能影响的模拟计算

Effects of Cu doped ZnO diluted magnetic semiconductors on magnetic and electrical performance from simulation and calculation

物理学报. 2015, 64(16): 167201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.167201>

N型稀磁半导体 $\text{Ge}_{0.96x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的磁电性质研究

Magnetic and electronic transport properties in n-type diluted magnetic semiconductor $\text{Ge}_{0.96x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film

物理学报. 2019, 68(10): 107501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190019>

高质量稀磁半导体(Ga, Mn)Sb单晶薄膜分子束外延生长

Molecular-beam epitaxy of high-quality diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)Sb single-crystalline films

物理学报. 2015, 64(7): 077501 <https://doi.org/10.7498/aps.64.077501>

源于非晶合金的透明磁性半导体

Transparent magnetic semiconductors from ferromagnetic amorphous alloys

物理学报. 2017, 66(17): 176113 <https://doi.org/10.7498/aps.66.176114>

一种数据非易失性、多功能和可编程的自旋逻辑研究进展

Recent progress of nonvolatile, multifunctional and programmable spin logic

物理学报. 2018, 67(12): 127201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180906>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

自旋和电荷分别掺杂的新一类稀磁半导体研究进展*

邓正¹⁾²⁾ 赵国强¹⁾²⁾ 靳常青^{1)2)3)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理学院, 北京 100049)

3) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2019年7月19日收到; 2019年8月15日收到修改稿)

稀磁半导体兼具半导体材料和磁性材料的双重特性, 是破解摩尔定律难题的方案之一. 我们团队通过提出自旋和电荷分别掺杂的机制, 研制发现了一类新型稀磁半导体材料, 为突破经典稀磁半导体材料自旋和电荷一体掺杂引起的材料制备瓶颈提供了有效解决方案. $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2(\text{BZA})$ 等新型稀磁半导体通过等价掺杂磁性离子引入自旋、异价非磁性离子掺杂引入电荷, 实现了 230 K 的居里温度, 刷新了可控型稀磁半导体的居里温度记录. 本文重点介绍 1) 几种代表性的自旋和电荷掺杂机制分离的新型稀磁半导体的发现与研制; 2) 新型稀磁半导体的 μ 子自旋弛豫与高压物性结构的调控; 3) 大尺寸单晶生长、基于单晶的安德烈夫异质结研制以及自旋极化率的测量. 通过新材料设计研制、综合物性研究、简单原型器件构建的“全链条”模式研究, 开拓了自旋电荷分别掺杂的稀磁半导体材料研究领域, 展现了这类新型稀磁半导体材料潜在的光明前景.

关键词: 新型稀磁半导体, 自旋电荷分别掺杂, 高居里温度, 单晶异质结**PACS:** 75.50.Pp, 74.62.Fj, 75.50.-y, 85.75.-d**DOI:** 10.7498/aps.68.20191114

1 引言

现代信息社会进入物联网和大数据时代, 对信息载体提出了运算更快、容量更大、能耗更低的要求, 然而基于传统半导体材料的信息技术正面临摩尔定律已接近极限的挑战. 从新材料探索这一源头出发, 探索颠覆性信息技术成为破解后摩尔时代难题的共识. 在诸多候选材料中, 兼具半导体材料和磁性材料双重特性的稀磁半导体, 因其与现有半导体产业的兼容性而被人们寄予厚望. 稀磁半导体早在 1991 年就受到美国国家科学研究委员会的关

注, 在其发布的咨文中指出, 稀磁半导体在信息通讯、处理和存储等方面有着广泛的应用前景^[1]. 如果稀磁半导体在操控电荷的同时亦能调控其自旋自由度, 那将获得集运算、通讯、存储于一体的单一器件. 例如, 稀磁半导体将能用于半导体自旋场效应晶体管 (spin-FET)、非易失性存储器 (NVM)、自旋发光二极管 (spin-LED) 和光隔离器等^[2-4]. 这些器件会实现新一代低功耗、超高速的信息处理技术, 让未来的生活发生翻天覆地的变化^[5].

最初的稀磁半导体材料可以追溯到 20 世纪 60 年代的 EuSe 等化合物, 但是这些材料的磁性难以调控, 居里温度过低 (150 K 以下), 再加上其单

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0405703, 2018YFA03057001) 和国家自然科学基金 (批准号: 11534016) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jin@iphy.ac.cn

晶难以生长,使研究逐渐淡出人们的视线.之后虽然也陆续出现的II-IV、II-VI等稀磁半导体,但使稀磁半导体受到人们的广泛关注,还要归功于以(Ga,Mn)As为代表的III-V体系^[6,7].它能够与已经成熟的III-V族半导体产业集成,与III-V稀磁半导体构成的器件可能拥有丰富的磁、光、电耦合现象.稀磁半导体的实际应用既需要异质结又需要高于室温的居里温度(T_C),而“能否得到室温下工作的磁性半导体”也是《Science》创刊125周年之际发布的125个重大科学问题之一^[8].中国科学院半导体研究所的科研团队在这个领域做出了突出的贡献,他们将(Ga,Mn)As的最高居里温度提高到200 K^[9,10].

然而在(Ga,Mn)As等III-V体系中,也存在一些难以克服的瓶颈:(Ga³⁺,Mn²⁺)异价掺杂使Mn的含量难以有效提高,并且Mn离子极易进入间隙位.这既阻碍了材料居里温度的提升,又使得材料性能对生长工艺极为敏感.另一方面,(Ga³⁺,Mn²⁺)异价掺杂同时引入自旋和电荷(图1(a)),这种捆绑使得材料的载流子浓度和类型难以单独调控,导致理论模型构建困难,难以得到一个普适性的物理图像^[11].这些难题成为制约(Ga,Mn)As等III-V体系进一步走向实用化的主要瓶颈.

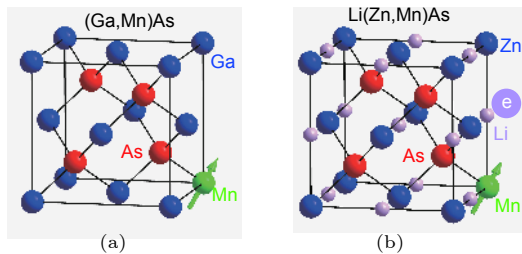


图1 (a) (Ga,Mn)As的晶体结构,其中Mn同时引入电荷和自旋;(b) Li(Zn,Mn)As的晶体结构,其中Mn仅引入自旋,电荷来自Li含量的变化^[12]

Fig. 1. (a) Crystal structure of (Ga,Mn)As, in which dependent charge and spin doping by Mn²⁺ dopant; (b) crystal structure of Li(Zn,Mn)As, in which spin is doped by isovalent (Zn,Mn) substitution while charge is doped by controlling Li concentration^[12].

为了破解上述难题,我们设计了通过自旋、电荷掺杂机制分离研制新型稀磁半导体(简称新型稀磁半导体)材料的方案:通过等价掺杂磁性离子引入自旋,在不同阳离子位进行异价非磁性离子掺杂引入电荷^[12-16].例如在新型稀磁半导体(Ba,K)(Zn,

Mn)₂As₂(简称BZA)中,通过等价的(Zn²⁺,Mn²⁺)掺杂引入自旋(局域磁矩),另一方面通过(Ba²⁺,K⁺)掺杂引入电荷(载流子),从而成功实现了稀磁半导体中电荷、自旋掺杂的分离,克服了(Ga,Mn)As的主要瓶颈^[17,18].BZA中得到了最高230 K的居里温度,刷新了可控型稀磁半导体居里温度的纪录^[11,19].本文依照新材料研制、物性研究、简单原型器件构建这一“全链条”研究模式,介绍新型稀磁半导体的发展^[14,15,20-37].

2 新材料研制

2.1 I-II-V型Li(Zn,Mn)As

Li(Zn,Mn)As是首个发现的电荷与自旋掺杂分离的新型稀磁半导体材料,它与铁基超导LiFeAs化学组分接近.Li(Zn,Mn)As和(Ga,Mn)As有着相近的晶体结构,同属立方晶系,空间群均为 $F\bar{4}3m$. [ZnAs₄]四面体构成了Li(Zn,Mn)As晶格的“骨架”,而Li⁺离子穿插于Zn²⁺离子之间(图1(b)).GaAs和LiZnAs均为直接带隙半导体,有着相近的能带结构和能隙宽度(LiZnAs为1.61 eV, GaAs为1.52 eV)^[12].Li(Zn,Mn)As中通过(Zn²⁺,Mn²⁺)等价磁性元素替代引入自旋、非磁性元素Li的过量掺杂引入电荷,从而实现了电荷与自旋掺杂机制的分离.通过调控Li的含量引入电荷,可以使电导行为从半导体性转变为金属性,同时载流子浓度也急剧增加,例如母体LiZnAs中载流子浓度为 $n_p \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (空穴型),而Li_{1.1}ZnAs的载流子浓度为 $n_p \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (同样为空穴型)^[12].同时掺杂电荷和局域自旋(即Mn离子)的样品呈现铁磁性,在固定Li的含量时,样品的居里温度随Mn浓度的增加而上升.如图2(a)所示, Li(Zn,Mn)As系列在配比为Li_{1.1}(Zn_{0.9}Mn_{0.1})As的样品中得到了50 K的 T_C .图2(b)是样品磁滞回线 $M(H)$ 的测量结果, Li(ZnMn)As的矫顽力仅为30 Oe左右,这为瞄准应用的自旋低场调控提供了可能.

传统稀磁半导体中,由于天然的“低固溶度”的限制,一些情况下会出现磁性团簇,而这些磁性团簇将干扰人们对材料本征铁磁的研究.为了排除Li(Zn,Mn)As的铁磁性来源与团簇的可能性,我们进行了反常霍尔效应的观测.反常霍尔效应(anomalous Hall effect, AHE)源于磁性材料内的自旋轨道耦合,是铁磁半导体的重要表现,是载流

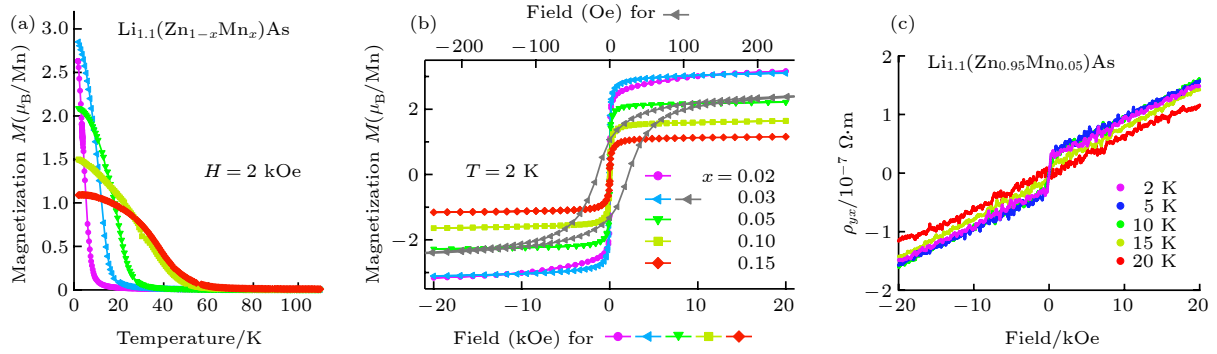


图2 (a) 不同 Mn 含量 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ 的 $M(T)$ 曲线; (b) 不同 Mn 含量 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ 的 $M(H)$ 曲线, 其中灰色的磁滞回线对应了上方的横坐标; (c) 样品 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ 在低温下的霍尔电阻, 15 K 以下表现出了明显的反常霍尔效应^[12]

Fig. 2. (a) Temperature dependence of magnetization of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$; (b) field dependence of magnetization of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ at various temperatures; (c) Hall resistance of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ and the anomalous Hall effect below 15 K^[12].

子与局域磁矩耦合的重要证据. 如图 3(c) 所示, 在居里温度以下 $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{As}$ 呈现出显著的反常霍尔效应, 证实了铁磁序是 $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{As}$ 的本征属性^[12].

2.2 II-II-V 型 $(\text{Ba,K})(\text{Zn,Mn})_2\text{As}_2$

稀磁半导体中磁性离子相距较远, 在维持一定浓度的前提下, 寻找更为理想的晶体结构以缩小磁性离子的平均间距, 这可以理解为变相引入“化学压力”, 将极有可能得到更高的居里温度. 在这一材料设计思路的指导下, 我们合成了 $(\text{Ba,K})(\text{Zn,Mn})_2\text{As}_2$, 属于四方 ThCr_2Si_2 结构, 空间群为 $I4/mmm$ (图 3(a)). 其中同价态 ($\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) 掺杂提供自旋, 异价 ($\text{Ba}^{2+}, \text{K}^{1+}$) 替代引入电荷, 同样使得电荷与自旋掺杂机制分离^[15]. 相比于 $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{As}$,

最近邻 Mn 离子的距离从 4.20 Å 压缩到 2.91 Å (图 3(b) 和图 3(c)), 最高居里温度从而由 $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{As}$ 中的 50 K 大幅增加至 BZA 中的 230 K^[18]. 此结构的另一大优势在于, 掺杂电荷载流子 (K^+) 的 Ba^{2+} 层与掺杂磁性离子 (Mn^{2+}) 的 ZnAs 层彼此分离, 在空间上避免了电荷对自旋的干扰. 这一点对针对 BZA 理论模型的构建尤为重要^[38].

如图 4(a) 所示, $(\text{Ba,K})(\text{Zn,Mn})_2\text{As}_2$ 的电阻测量结果同样表明 K 的掺杂量对材料的导电性起着至关重要的作用, 仅 5% 的 K 就将材料从半导体行为转变为金属行为. 对于结构相同仅掺杂量略微变化的一系列样品, 可以认为载流子的迁移率几乎相同, 那么电阻率的减小就意味着载流子浓度的增加. $(\text{Ba,K})(\text{Zn,Mn})_2\text{As}_2$ 的磁性同时受载流子浓度 (K 含量) 和局域磁矩浓度 (Mn 含量) 的影响, 通过成分优化, 我们在配比为 $\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3}(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 的样品中获得了 230 K 的居里温度 (图 4(b))^[18,39]. 居里温度以下, 样品中同样观察到了 AHE 效应 (图 4(c)), 证实了铁磁序是 $(\text{Ba,K})(\text{Zn,Mn})_2\text{As}_2$ 的本征属性.

2.3 其他类型的新型稀磁半导体材料

$\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{P}$, $\text{Li}(\text{Cd,Mn})\text{P}$ 是与 $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{As}$ 同构的稀磁半导体材料, 其显著的特点是: $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{P}$ 在载流子浓度比 $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{As}$ 低 2 个数量级的条件下仍然达到 34 K 的居里温度, 未来极有希望通过引入额外的载流子实现高居里温度^[15,40]; 与 $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{P}$ 相比, 4d 元素 Cd 的加入使 $\text{Li}(\text{Cd,Mn})\text{P}$ 的载流子浓度大幅提升, 并在后者中发现了 80% 以上的巨大负磁阻, 这拓展了新

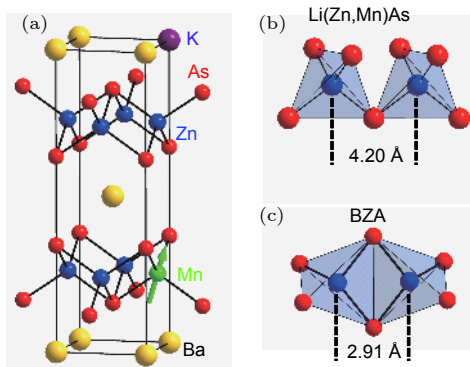


图3 (a) BZA 的晶体结构中, Mn 引入自旋, K 引入电荷; (b) $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{As}$ 中 $[\text{Zn/MnAs}_4]$ 四面体的间距; (c) BZA 中 $[\text{Zn/MnAs}_4]$ 四面体的间距^[17]

Fig. 3. (a) Crystal structure of BZA, in which spin is doped by isovalent (Zn,Mn) substitution while charge is doped by (Ba,K) substitution; (b) distance of nearest $[\text{Zn/MnAs}_4]$ tetrahedra (4.20 Å) in $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{As}$; (c) distance of nearest $[\text{Zn/MnAs}_4]$ tetrahedra (2.91 Å) in BZA^[17].

型稀磁半导体的应用范围^[36]. (Ba,K)F(Zn,Mn)As 是首个发现的氟-砷基的新型稀磁半导体, 其晶体结构与“1111”型铁基超导体相同, 为 ZrCuSiAs 型

的四方结构. 其中 $[\text{ZnAs}_4]$ 四面体仍然构成结构的主体. 与“122”型 BZA 类似, 通过在 Ba^{2+} 位掺杂 K^+ 控制载流子, 在 Zn^{2+} 位掺杂 Mn^{2+} 引入自旋. 由于加入了负离子性极强的 F-离子, 相比于 BZA, (Ba,K)F(Zn,Mn)As 的半导体性得到了极大的增强, 这对材料将来的应用是非常有利的^[29,41,42].

3 综合物性研究

以 (Ga,Mn)As 为代表的 III-V 体系中, Mn^{2+} 捆绑式掺杂自旋和电荷也给机理研究带来了诸多不便, 以至于至今仍未形成完全统一的磁性机理^[11]. 新型稀磁半导体中电荷掺杂与磁性离子掺杂完全分离, 以 BZA 为例, 电荷掺杂发生在 Ba 位, 在晶体结构和电子结构上与磁性层 (Zn,Mn)As 层隔离, 这将极大地简化铁磁模型的构建^[38]. 同时 BZA 能够以多晶和单晶的形式制备, 极大地丰富了材料研究手段: μ 子自旋弛豫、中子非弹性散射 (INS) 等对磁性材料至关重要的表征技术可以应用在 BZA 上^[33]. 由于电荷与自旋掺杂的分离, 新型稀磁半导体被认为非常适合理论研究, 并能为阐明稀磁半导体中磁相互作用起源以及磁有序的微观机制提供重要线索.

3.1 新型稀磁半导体材料的 μ 子自旋弛豫表征

μ 子自旋弛豫 (muon spin relaxation, μSR) 利用 μ 子磁矩在样品内部局域磁场中的拉莫进动来探测样品的磁性. 与中子技术相比, μSR 可以探测的磁信号提高了 10 倍以上, 因此非常适合用于研究稀磁半导体的磁有序以及磁动力学性质. 我们以 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ ($T_C = 30 \text{ K}$) 为例, 介绍 μSR 实验对于新型稀磁材料所能够提供的信息. 一般而言, 样品都会在零场 (zero field, ZF) 模式与弱垂直场 (weak transverse field, WTF) 模式下进行测试, 为了简单起见, 我们仅介绍 ZF 模式的结果. 根据理论模型, 假设样品中存在铁磁相和顺磁相, ZF 谱上铁磁相和顺磁相的响应各不相同, 铁磁谱表现为 A 的快速衰减, 顺磁谱则反之. 因此 ZF 谱由铁磁谱与顺磁谱叠加构成, ZF 谱可以写为 (1) 式的形式^[12]:

$$\text{Asymmetry} = A_{\text{mag}} G_Z^L(t) + A_{\text{para}} \exp(-(\lambda t)^\beta), \quad (1)$$

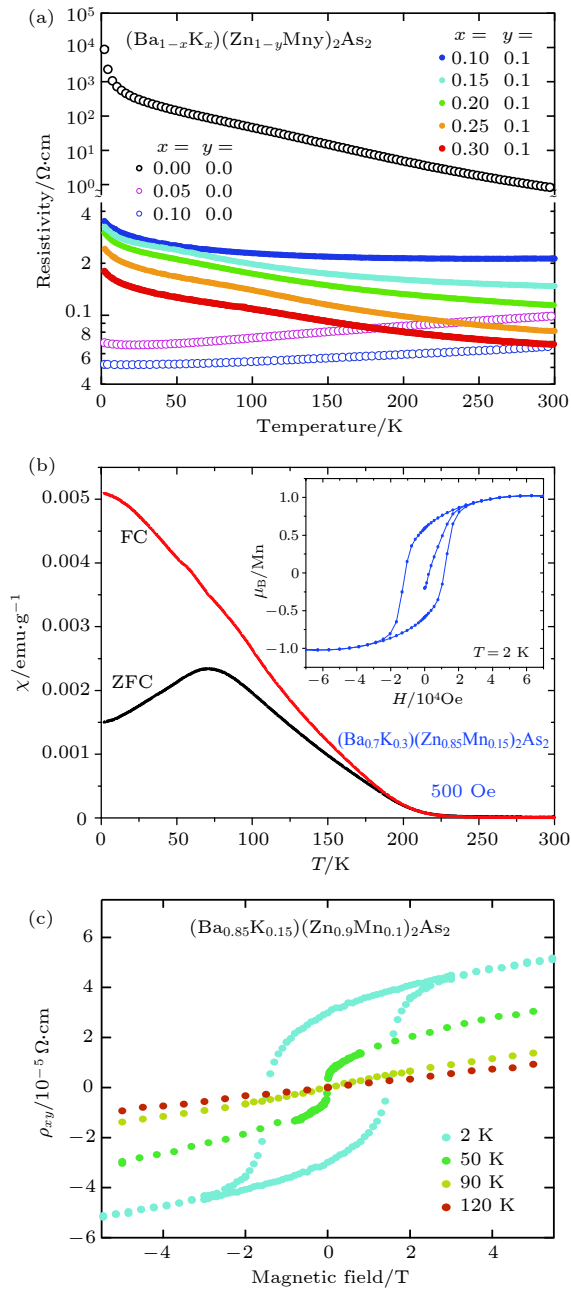


图 4 (a) 不同 K, Mn 含量 $(\text{Ba,K})(\text{Zn,Mn})_2\text{As}_2$ 的 $\rho(T)$ 曲线; (b) 样品 $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 的 $M(T)$ 和 $M(H)$, $M(T)$ 中上升的拐点即为 230 K 的居里温度点; (c) 样品 $(\text{Ba}_{0.85}\text{K}_{0.15})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ 在低温下的霍尔电阻, 50 K 以下表现出了明显的反常霍尔效应^[17]

Fig. 4. (a) Temperature dependence of resistivity of $(\text{Ba,K})(\text{Zn,Mn})_2\text{As}_2$; (b) temperature dependence of magnetization and field dependence of magnetization (inset) of $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$, the upturn point, namely Curie temperature is 230 K; (c) Hall resistance of $(\text{Ba}_{0.85}\text{K}_{0.15})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ and the anomalous Hall effect below 50 K^[17].

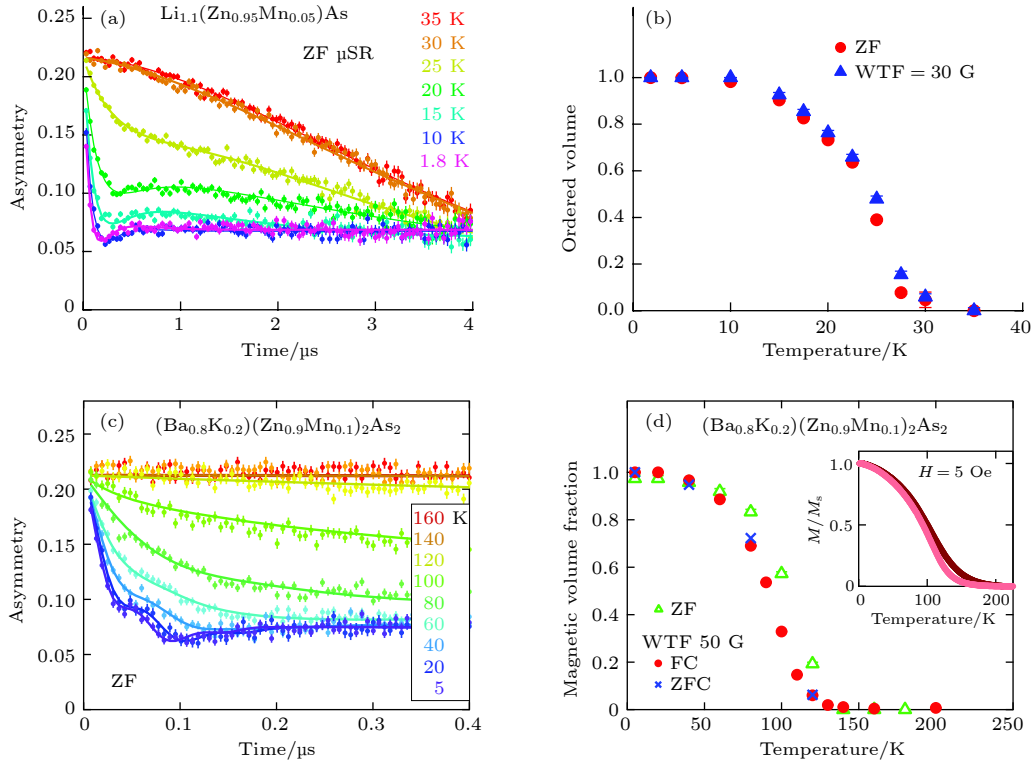


图 5 μ SR 测试结果汇总 (a) ZF 模式下 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ 的时间谱; (b) ZF 模式与 WTF 模式下 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ 铁磁含量的拟合结果, 两者互相吻合^[12]; (c) ZF 模式下 $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ 的时间谱; (d) ZF 模式与 WTF 模式下 $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ 铁磁含量的拟合结果, 铁磁体积含量与 SQUID 的测量结果吻合^[17]

Fig. 5. Results of muon spin relaxation measurements: (a) Time spectra of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ in ZF process; (b) the volume fraction of the magnetically ordered region in $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$, derived from ZF and WTF spectra^[12]; (c) time spectra of $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ in ZF process; (d) the volume fraction of the magnetically ordered region in $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$, derived from ZF and WTF spectra^[17].

其中 A_{mag} 代表铁磁相比比例, A_{para} 代表顺磁相比比例. 如图 5(a) 所示, 随着温度的下降, 快速衰减的成分出现, 并且其所占比例逐渐增多, 说明样品中铁磁体积分迅速上升. 通过拟合 (1) 式, 可以分别获得铁磁相和顺磁相的体积分. 拟合结果汇总在图 5(b) 中, 图中清晰地显示 T_C 以下铁磁相含量迅速升高, 直到达到 100%. 并且 ZF 与 WTF 得到的体积分非常吻合, 十分有力地表征了铁磁相变. 这个结果表明进入铁磁态后 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 中的所有的局域自旋长程有序排列, 也就证明铁磁性是 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 的本征属性. 同样, 我们在 BZA 和 $(\text{Ba}, \text{K})\text{F}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 等新型稀磁半导体上也获得了类似的结果 (图 5(c) 和 5(d)), 均证明了铁磁性是材料的本征属性^[17].

3.2 新型稀磁半导体材料的高压物性研究

BZA 的 T_C 已经达到 230 K, 距室温仅有一步之遥, 而物理压力是调节稀磁半导体磁性的有效手

段^[43]. BZA 等新型稀磁半导体材料具有较小的体弹模量, 易于压缩, 在较低的压力范围内就可以有效地调控材料的物理性能. 在得到居里温度的最优化压力区间后, 可以设计相应的等价态化学替代, 产生相应化学内压从而将物理压力的效果固化, 这将开辟常规条件下提升 BZA 的居里温度的新途径^[32,37]. 之前报道稀磁半导体压力调节实验中, 普遍选用活塞圆筒装置结合电输运测量的手段进行压力研究, 这种方式存在测量方式不直接, 压力范围有限 ($< 3 \text{ GPa}$) 等缺点^[43,44]. 由于 BZA 能够以体材料的形式制备, 因此可以结合金刚石压砧技术与同步辐射磁圆二色 (XMCD) 这种直接观测铁磁序的手段, 研究其铁磁序在高压下的演化.

图 6(a) 是样品 $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ ($T_C = 150 \text{ K}$) 常压下 As 的 K 边 X 射线吸收谱 (XAS) 以及 XMCD 谱. 由于 BZA 中载流子大多集中在 As 的 p 轨道, 因此 As 的 K 边上观察到的 XMCD 信号表明 p 轨道电子出现了很大程度的极

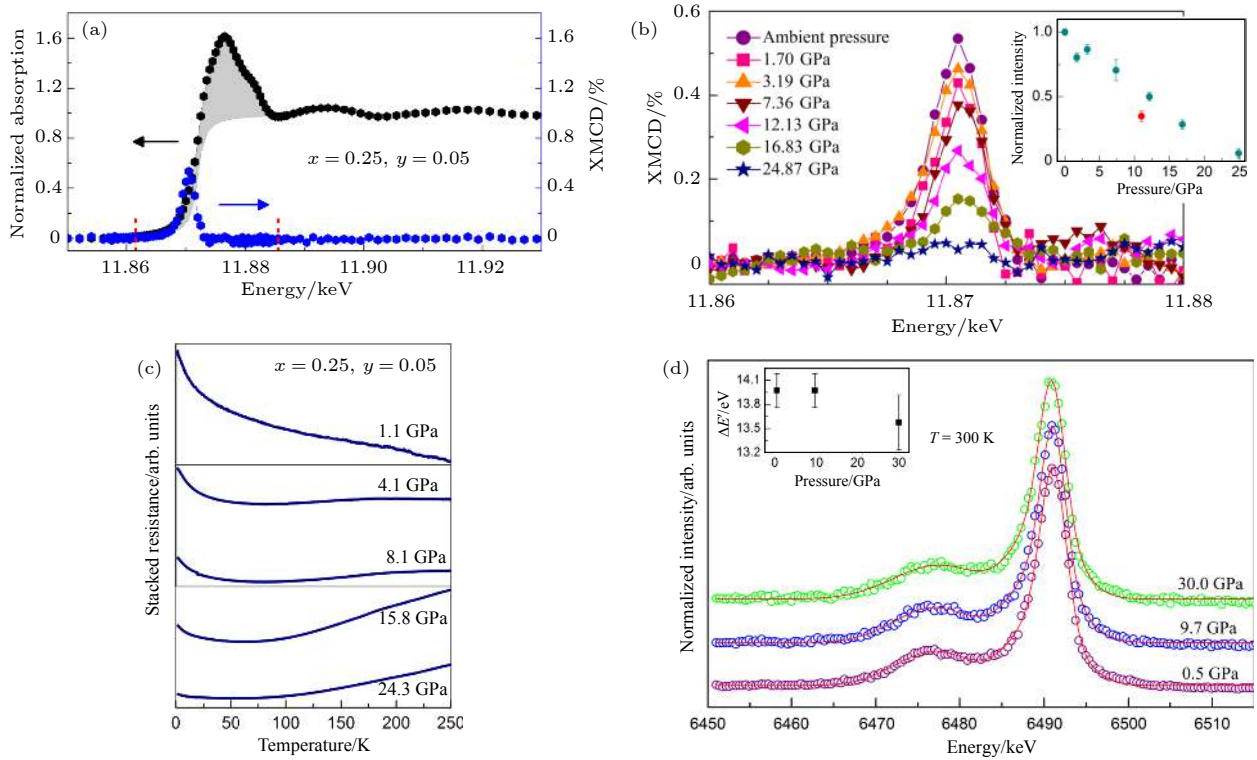


图 6 $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ 的高压表征 (a) 常压下 As 的 K 边 XAS 和 XMCD 谱; (b) 2 K 时高压原位的 As-K 边 XMCD 谱, 插图为 XMCD 谱的最高值随压力的变化; (c) 不同压力的电阻-温度曲线; (d) 常温下 XES 谱随压力的演化, 插图为 $\Delta E'$ 随压力变化 [26,34]

Fig. 6. *In-situ* high pressure properties of $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$: (a) As K-edge XAS near edge structure (black curve) and XMCD (blue curve) data taken at $T = 2$ K and ambient pressure; (b) pressure-dependent As K-edge XMCD signal, the inset is XMCD peak intensity normalized to unity at ambient pressure, green data points are compression data, while the red data point was obtained on decompression; (c) temperature-dependent resistance plots at various pressures; (d) X-ray emission spectra at high pressures and room temperature, the spectra were shifted in the vertical for clarity, red solid lines are fits using three Gaussian functions; left corner inset: energy difference $\Delta E'$ [26,34].

化, 这是 BZA 内 Mn-As 之间产生 p-d 电子杂化的直接证据, 也证明了 BZA 中铁磁性来源于巡游电子的诱导 [26]. 图 6(b) 2 K 时高压原位的 As-K 边 XMCD 谱, 其强度随着压力的变化而下降, 说明压力对材料磁性的有效调控. 由于 XMCD 谱的强度与 T_C 成正相关, 因此可以推测样品的 T_C 随压力增加而持续下降 [26].

稀磁半导体的铁磁序来源于载流子诱导的长程有序局域磁矩. 因此为了研究 T_C 下降的原因, 需要研究载流子和局域磁矩分别随压力的演化. 通过高压原位电输运测量, 我们发现 BZA 在压力作用下, 其导电性发生半导体行为到金属行为的转变 (图 6(c)), 说明压力使载流子巡游性增加, 这与 T_C 下降的结果并不吻合 [26]. 为了研究 Mn 离子局域磁矩随压力的演化, 我们进行了原位 X 射线发射谱 (XES) 研究. 这里重点关注 Mn 的 $K\beta$ 谱, 它由主峰 $K\beta_{1,3}$ 和卫星峰 $K\beta'$ 组成, $K\beta_{1,3}$ 与 $K\beta'$ 的能

量差 ($\Delta E'$) 与 Mn 离子上的局域磁矩成正比. 我们发现 $\Delta E'$ 随压力变化并不大, 尤其是 0 GPa 和 10 GPa 下的 $\Delta E'$ 几乎完全相同 (图 6(d)), 这说明 Mn 离子上的局域磁矩并不随压力发生明显变化 [34].

我们进一步通过高压同步辐射 XRD 研究材料晶体结构随压力的演化, 图 7 所示 BZA 的晶格在高压下发生各向异性畸变, 具体表现在: 1) ZnAs 层间 As-As 压缩率远高于层内压缩率, 导致层间 As-As 发生强烈杂化, 进而导致层内载流子向层间转移, 使得 Mn 之间铁磁耦合减弱 [45]; 2) ZnAs 层内的 $[\text{MnAs}_4]$ 四面体产生畸变, 偏离理想的四面体构型, As-Zn-As 夹角 α 逐渐偏离理想四面体构型的夹角 ($\sim 109.4^\circ$), 这使得 Mn 的 d 电子与 As 的 p 电子交叠减少, 进而导致 p-d 杂化减弱 [34].

总而言之, 压力使晶格发生畸变, 从而使 p-d 交换作用减弱, 进而削弱了铁磁关联并降低居里温度. 尽管如此, 未来如果能通过不同尺寸离子的

化学掺杂抵消压力下结构的畸变, 将很有可能得到更高的居里温度. 另一方面, 可以通过薄膜应力模拟定向外压力, 比如仅在 Zn/MnAs 层内产生压力, 从而避免物理压力带来的晶格畸变, 则极有可能实现居里温度的提升.

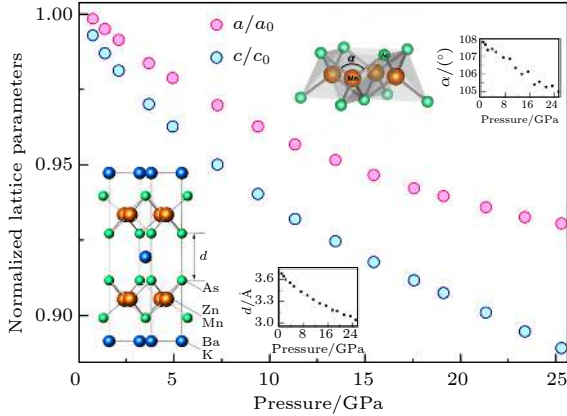


图 7 $(\text{Ba}_{0.80}\text{K}_{0.20})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ 的晶格常数随压力的变化, 左下角插图显示了 ZnAs 层间 As-As 距离, 右上角插图显示了 MnAs_4 四面体内的 As-Zn-As 夹角 α [34]

Fig. 7. Lattice parameters of $(\text{Ba}_{0.80}\text{K}_{0.20})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ as a function of pressure. Data were normalized to unity at ambient pressure. Left corner inset: crystal structure of $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$, and the pressure dependence of inter-layer As-As distance d . Upper right corner inset: MnAs_4 tetrahedron geometry, and the pressure dependence of As-Mn-As bond angle α in the MnAs_4 tetrahedron [34].

3.3 新型稀磁半导体材料的自旋极化率研究

无论是为了机理研究还是未来的自旋器件应用, 自旋极化率对稀磁半导体材料而言都是一个关键参数. 前人已经利用安德烈夫反射结研究了经典稀磁体系的自旋极化率, 证明了这是目前测量自旋极化率最为有效的方法之一 [46]. 我们以 BZA 单晶为基础, 使用材料外延生长技术, 成功构建了 Pb-BZA 安德烈夫反射结, 并测量到了较高的自旋极化率. 关于安德烈夫反射结的构建将在下一节进行详细讨论.

我们通过测量安德烈夫反射结的 I - V 曲线可以得到归一化的安德烈夫反射谱 $G/G_0(V)$, 这里微分电导 $G(V) = dI/dV$, 而 G_0 是 0.25 T 磁场下, 将铅的超导完全压制后得到的微分电导. 图 8(a) 所示的是不同温度下的反射谱, 我们利用修正的 Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK) 理论对测量安德烈夫反射谱进行分析, 拟合结果中的两个关键参数 Pb 的超导能隙 $\Delta = 1.3$ meV, 界面势垒 $Z =$

0.38, 均在合理范围, 说明拟合过程是正确的 [47]. 最终得到的自旋极化率为 $P = 66\%$, 这个数值高于 $(\text{Ga},\text{Mn})\text{Sb}$ 中得到的 57%, 以及第一种被预言半金属 NiMnSb 的 50%. 紧接着我们在散铁磁性 (asperomagnetic ordering) 的 $(\text{BaNa})(\text{ZnMn})_2\text{As}_2$ (简称 BNZA) 单晶上也构建了同样的 AR 结, 尽管 $(\text{BaNa})(\text{ZnMn})_2\text{As}_2$ 并不具有长程铁磁序, 但是如图 8(b) 所示仍在其中观测到了约为 50% 的自旋极化率 [48].

4 基于新型稀磁半导体构建同结构多组合异质结

探索基于新型稀磁半导体的简单异质结器件, 是将其向应用推广的关键一步. 结合新型稀磁半导体的特征, 我们设计并构建了基于 BZA 单晶的安德烈夫反射结. 首先, 我们成功生长了接近厘米尺寸的 BZA 单晶样品. 如图 9(a) 所示, 2θ 模式下的 XRD 谱中仅得到 (00K) 的衍射峰, 说明 BZA 单晶是沿着 ab 面生长的, 这与其层状的晶体结构是对应的. 如图 9(b) 所示, BZA 单晶表现出了显著的磁各向异性, 沿 c 方向的磁矩比 ab 面内的磁矩大一个数量级, 表明其易磁化轴是沿着 c 方向的. 无论 c 方向或者 ab 面内的磁矩, 均在 50 K 附近出现了磁化率的突然上升, 表明其居里温度为 50 K [47]. 利用环氧树脂作为包覆层, 我们采用点接触的方式在 BZA 单晶上外延了铅 (Pb) 薄膜, 构成安德烈夫反射结的核心部分 (Pb-BZA 结), 反射结的整体结构如图 9(c) 所示. 利用此反射结, 我们成功测量了 BZA 的自旋极化率.

基于 BZA 单晶的安德烈夫反射结的成功构建, 为下一步探索基于新型稀磁半导体的多组合异质结奠定了技术基础. 源于新型稀磁半导体结构的特殊性, 它拥有多种结构相同的功能材料. 新型稀磁半导体发现之初, 人们就注意到 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ 与 “111” 型铁基超导体 LiFeAs 和反铁磁体 LiMnAs 在合适的晶面上拥有匹配的晶格, 将可以互相组合, 形成界面完美的异质结. 这个特点在 BZA 上表现得更加显著, 如图 10 所示, “122” 型铁基超导体 $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ (超导转变温度 38 K) 和反铁磁体 BaMn_2As_2 (奈尔温度 625 K) 与 BZA 同属与四方 ThCr_2Si_2 结构, 它们在 ab 面内的晶格失配度小于 5%. 如果利用外延生长技术生长这些材料

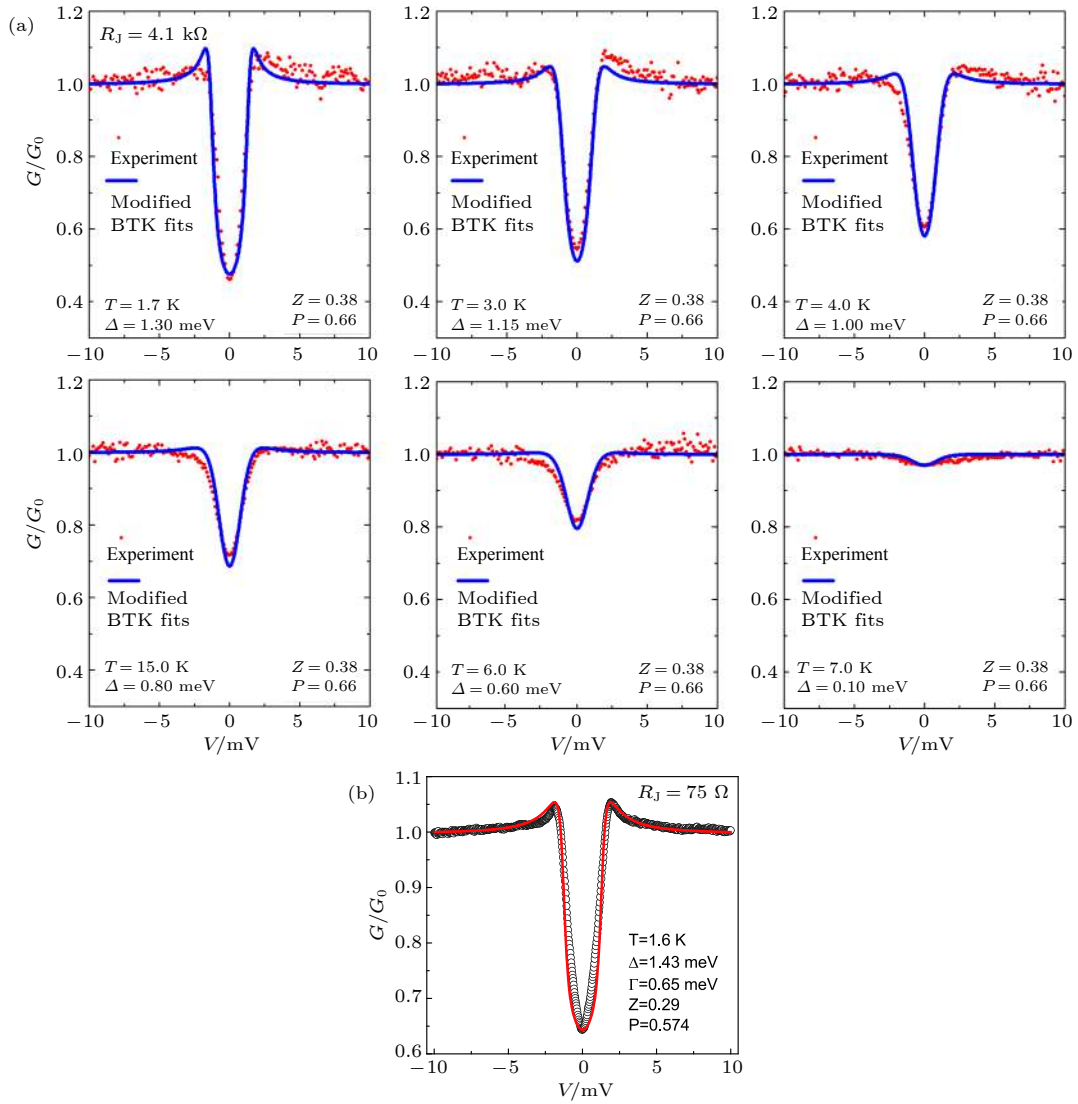


图 8 (a) 不同温度下 Pb-BZA 结的安德烈夫反谱以及拟合结果^[47]; (b) 低温下 Pb-BNZA 结的安德烈夫反谱以及拟合结果^[48]
 Fig. 8. (a) The Andreev reflection spectra of Pb-BZA heterojunction and the best BTK fit^[47]; (b) Andreev reflection spectra of Pb-BNZA and the best BTK fit^[48].

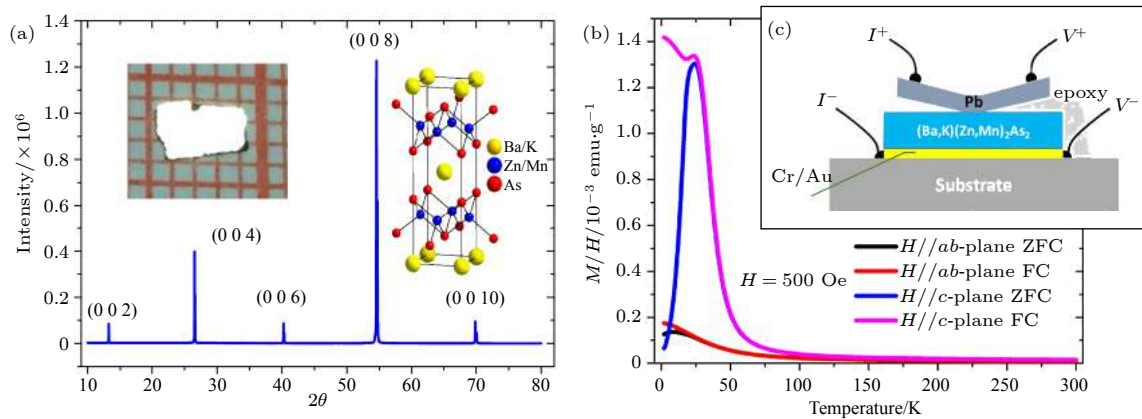


图 9 (a) 2θ 模式下 BZA 单晶的 XRD 谱, 插图为单晶照片以及晶体结构示意图; (b) 沿不同方向测量的 BZA 单晶的 $M(T)$ 曲线; (c) 以 BZA 单晶为基础构造的安德烈夫反射结示意图^[47]
 Fig. 9. (a) XRD pattern of BZA single crystal with 2θ process, the insets are photographic of the single crystal and crystal structure of BZA; (b) temperature dependence of magnetization of the single crystal along ab -plane and c -axis; (c) sketch of the Andreev reflection junction based on BZA single crystal^[47].

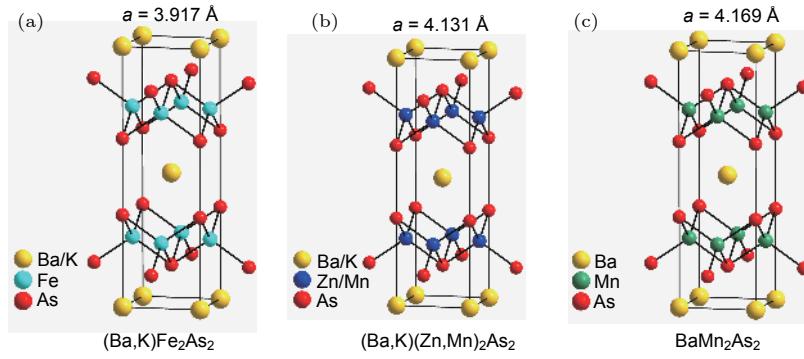


图 10 三类不同功能材料的结构示意图 (a) 超导体 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$; (b) 铁磁性稀磁半导体 BZA; (c) 反铁磁体 BaMn_2As_2 ^[17]

Fig. 10. Crystal structure and lattice parameters of (a) superconductor $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$; (b) ferromagnetic DMS BZA; (c) antiferromagnetic BaMn_2As_2 ^[17].

的异质结,可以预期它们将拥有近乎完美的界面.这个结构上的优势是 $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ 等传统稀磁半导体材料所不具备的.

我们将能设计铁磁体、反铁磁体以及超导体等多种功能材料构成的多组合异质结,为探索新的物理效应和新的应用提供重要基础.例如 BZA 与铁基超导体 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 构成的安德烈夫反射结,将能用于研究自旋轨道耦合、超导配对机制等凝聚态物理的关键问题.这一先进的设计理念与诸多国际同行不谋而合,国际电气与电子工程师学会在近期发布的关于自旋电子学演生材料的路线图文章中,将发展基于 BZA 的同结构多组合异质结

(isostructural DMS junction with multiple order parameters) 选为未来稀磁半导体的主要研究方向之一^[11].

5 总结与展望

目前新型稀磁半导体材料的最高 T_C 已经达到 230 K, 更加接近室温铁磁^[11]. 事实上我们已经发现 BZA 中,最近邻 Mn 离子间在室温以上仍然存在铁磁关联^[24]. 如果能通过组分优化、压力调控等手段增强这一铁磁交换作用,则极有希望将 BZA 的居里温度提升至室温以上.

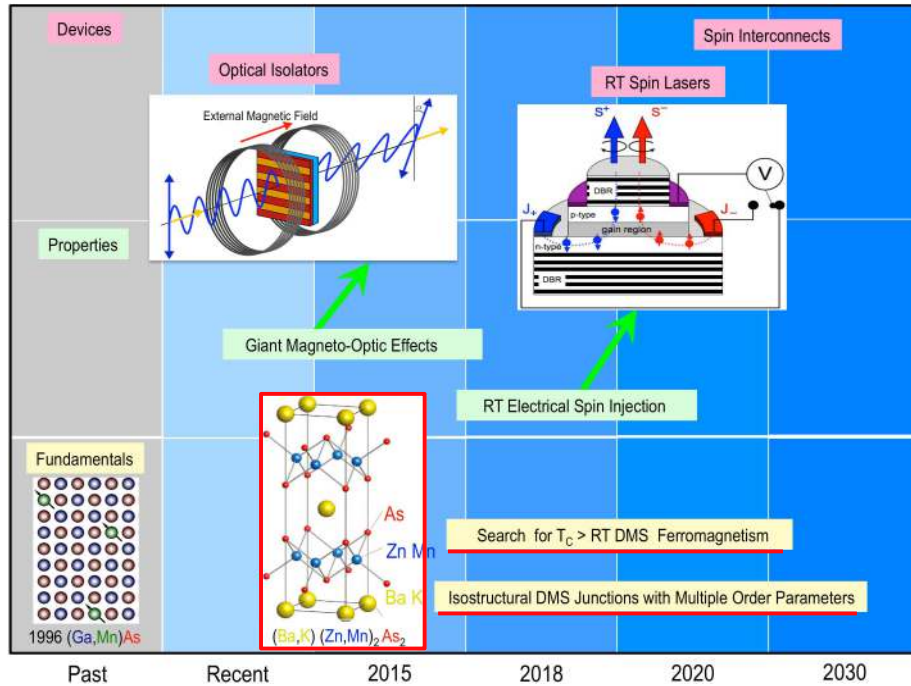


图 11 稀磁半导体发展路线图^[11]

Fig. 11. Roadmap on DMS^[11].

新型稀磁半导体实现了电荷与自旋掺杂机制的分离,能够以单晶的形式制备,这为稀磁半导体的实验表征与理论研究提供了理想对象.稀磁半导体理论学家认为BZA上得到的物理图像将具有普适性,这为探索稀磁半导体中磁相互作用起源以及磁有序的微观机制提供了一个机会^[19,38].

得益于BZA上已经达到的高居里温度以及可能实现的同结构多组合异质结,国际电气与电子工程师学会将BZA选为稀磁半导体未来15年发展的重点材料之一.如图11所示,他们在近期发布的关于自旋电子学衍生材料的路线图文章中,规划了基于BZA的两个主要研究方向,即1)在BZA基础上寻找居里温度高于室温的稀磁半导体材料;2)发展基于BZA的同结构多组合异质结^[11].总而言之,BZA等自旋、电荷掺杂机制分离新型稀磁半导体的出现,为人们呈现了稀磁半导体领域发展的光明前景.

感谢与 Y. J. Uemura, 宁凡龙, A. Fujimori, 顾波, S. J. L. Billinge, 赵建华, S. Maekawa, 李永庆等的卓有成效的合作与讨论.

参考文献

- [1] Furdyna J K 1991 *Diluted Magnetic Semiconductors*(National Academy Press)
- [2] Zutic I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Modern Phys.* **76** 323
- [3] Ohno Y, Young D K, Beschoten B, Matsukura F, Ohno H, Awschalom D D 1999 *Nature* **402** 790
- [4] ZHAO J 2016 *Chin. Sci. Bull.* **61** 1401
- [5] Chang K, Xia J B 2004 *Physics* **33** 414 (in Chinese) [常凯, 夏建白 2004 *物理* **33** 414]
- [6] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [7] Dietl T 2000 *Science* **287** 1019
- [8] Kennedy D, Norman C 2005 *Science* **309** 75
- [9] Chen L, Yang X, Yang F, Zhao J, Misuraca J, Xiong P, von Molnar S 2011 *Nano Lett.* **11** 2584
- [10] Zhao J H, Deng J J, Zheng H Z 2007 *Prog. Phys.* **27** 109 (in Chinese) [赵建华, 邓加军, 郑厚植 2007 *物理学进展* **27** 109]
- [11] Hirohata A, Sukegawa H, Yanagihara H, Zutic I, Seki T, Mizukami S, Swaminathan R 2015 *IEEE Trans. Magn.* **51** 0800511
- [12] Deng Z, Jin C Q, Liu Q Q, Wang X C, Zhu J L, Feng S M, Chen L C, Yu R C, Arguello C, Goko T, Ning F, Zhang J, Wang Y, Aczel A A, Munsie T, Williams T J, Luke G M, Kakeshita T, Uchida S, Higemoto W, Ito T U, Gu B, Maekawa S, Morris G D, Uemura Y J 2011 *Nat. Commun.* **2** 422
- [13] Deng Z, Zhao K, Jin C Q 2013 *Physics* **42** 682 (in Chinese) [邓正, 赵侃, 靳常青 2013 *物理* **42** 682]
- [14] Han W, Zhao K, Wang X, Liu Q, Ning F, Deng Z, Liu Y, Zhu J, Ding C, Man H, Jin C 2013 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **56** 2026
- [15] Deng Z, Zhao K, Gu B, Han W, Zhu J L, Wang X C, Li X, Liu Q Q, Yu R C, Goko T, Frandsen B, Liu L, Zhang J, Wang Y, Ning F L, Maekawa S, Uemura Y J, Jin C Q 2013 *Phys. Rev. B* **88** 081203(R)
- [16] Zhao K, Chen B J, Deng Z, Han W, Zhao G Q, Zhu J L, Liu Q Q, Wang X C, Frandsen B, Liu L, Cheung S, Ning F L, Munsie T J S, Medina T, Luke G M, Carlo J P, Munevar J, Zhang G M, Uemura Y J, Jin C Q 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 163906
- [17] Zhao K, Deng Z, Wang X C, Han W, Zhu J L, Li X, Liu Q Q, Yu R C, Goko T, Frandsen B, Liu L, Ning F, Uemura Y J, Dabkowska H, Luke G M, Luetkens H, Morenzoni E, Dunsiger S R, Senyshyn A, Boni P, Jin C Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 1442
- [18] Zhao K, Chen B, Zhao G, Yuan Z, Liu Q, Deng Z, Zhu J, Jin C 2014 *Chin. Sci. Bull.* **59** 2524
- [19] Žutić I, Zhou T 2018 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **61** 067031
- [20] Chen B J, Zhao K, Deng Z, Han W, Zhu J L, Wang X C, Liu Q Q, Frandsen B, Liu L, Cheung S, Ning F L, Munsie T J S, Medina T, Luke G M, Carlo J P, Munevar J, Uemura Y J, Jin C Q 2014 *Phys. Rev. B* **90** 155202
- [21] Ning F L, Man H, Gong X, Zhi G, Guo S, Ding C, Wang Q, Goko T, Liu L, Frandsen B A, Uemura Y J, Luetkens H, Morenzoni E, Jin C Q, Munsie T, Luke G M, Wang H, Chen B 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085123
- [22] Suzuki H, Zhao G Q, Zhao K, Chen B J, Horio M, Koshiishi K, Xu J, Kobayashi M, Minohara M, Sakai E, Horiba K, Kumigashira H, Gu B, Maekawa S, Uemura Y J, Jin C Q, Fujimori A 2015 *Phys. Rev. B* **92** 235120
- [23] Suzuki H, Zhao K, Shibata G, Takahashi Y, Sakamoto S, Yoshimatsu K, Chen B J, Kumigashira H, Chang F H, Lin H J, Huang D J, Chen C T, Gu B, Maekawa S, Uemura Y J, Jin C Q, Fujimori A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 140401(R)
- [24] Frandsen B A, Gong Z, Terban M W, Banerjee S, Chen B, Jin C, Feyngenson M, Uemura Y J, Billinge S J L 2016 *Phys. Rev. B* **94** 094102
- [25] Gu B, Maekawa S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 155202
- [26] Sun F, Li N N, Chen B J, Jia Y T, Zhang L J, Li W M, Zhao G Q, Xing L Y, Fabbri G, Wang Y G, Deng Z, Uemura Y J, Mao H K, Haskel D, Yang W G, Jin C Q 2016 *Phys. Rev. B* **93** 224403
- [27] Chen B, Deng Z, Wang X, Feng S, Yuan Z, Zhang S, Liu Q, Jin C 2016 *Chin. Phys. B* **25** 077503
- [28] Chen B, Deng Z, Li W, Gao M, Zhao J, Zhao G, Yu S, Wang X, Liu Q, Jin C 2016 *AIP Adv.* **6** 115014
- [29] Chen B, Deng Z, Li W, Gao M, Liu Q, Gu CZ, Hu F X, Shen B G, Frandsen B, Cheung S, Lian L, Uemura Y J, Ding C, Guo S, Ning F, Munsie T J, Wilson M N, Cai Y, Luke G, Guguchia Z, Yonezawa S, Li Z, Jin C 2016 *Sci. Rep.* **6** 36578
- [30] Chen B, Deng Z, Li W, Gao M, Li Z, Zhao G, Yu S, Wang X, Liu Q, Jin C 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 083902
- [31] Wang R, Huang Z X, Zhao G Q, Yu S, Deng Z, Jin C Q, Jia Q J, Chen Y, Yang T Y, Jiang X M, Cao L X 2017 *AIP Adv.* **7** 045017
- [32] Sun F, Xu C, Yu S, Chen B J, Zhao G Q, Deng Z, Yang W G, Jin C Q 2017 *Chin. Phys. Lett.* **34** 067501
- [33] Surmach M A, Chen B J, Deng Z, Jin C Q, Glasbrenner J K, Mazin I I, Ivanov A, Inosov D S 2018 *Phys. Rev. B* **97** 104418
- [34] Sun F, Zhao G Q, Escanhoela C A, Chen B J, Kou R H, Wang Y G, Xiao Y M, Chow P, Mao H K, Haskel D, Yang

- W G, Jin C Q 2017 *Phys. Rev. B* **95** 094412
- [35] Zhao G Q, Li Z, Sun F, Yuan Z, Chen B J, Yu S, Peng Y, Deng Z, Wang X C, Jin C Q 2018 *J. Phys.: Condensed Matter* **30** 254001
- [36] Han W, Chen B J, Gu B, Zhao G Q, Yu S, Wang X C, Liu Q Q, Deng Z, Li W M, Zhao J F, Cao L P, Peng Y, Shen X, Zhu X H, Yu R C, Maekawa S, Uemura Y J, Jin C Q 2019 *Scientific Reports* **9** 7490
- [37] Peng Y, Yu S, Zhao G Q, Li W M, Zhao J F, Cao L P, Wang X C, Liu Q Q, Zhang S J, Yu R Z, Deng Z, Zhu X H, Jin C Q 2019 *Chin. Phys. B* **28** 057501
- [38] Glasbrenner J K, Zutic I, Mazin I I 2014 *Phys. Rev. B* **90** 140403(R)
- [39] Furdyna J K 2016 *Rare Earth and Transition Metal Doping of Semiconductor Materials: Synthesis, Magnetic Properties and Room Temperature Spintronics* (Woodhead Publishing)
- [40] Ohno H, Chiba D, Matsukura F, Omiya T, Abe E, Dietl T, Ohno Y, Ohtani K 2000 *Nature* **408** 944
- [41] Ding C, Man H, Qin C, Lu J, Sun Y, Wang Q, Yu B, Feng C, Goko T, Arguello C J, Liu L, Frandsen B A, Uemura Y J, Wang H, Luetkens H, Morenzoni E, Han W, Jin C Q, Munsie T, Williams T J, D'Ortenzio R M, Medina T, Luke G M, Imai T, Ning F L 2013 *Phys. Rev. B* **88** 041102(R)
- [42] Ding C, Ning F 2014 *Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron.* **44** 1140
- [43] Csontos M, Mihaly G, Janko B, Wojtowicz T, Liu X, Furdyna J K 2005 *Nat. Mater.* **4** 447
- [44] Novak V, Olejnik K, Wunderlich J, Cukr M, Vyborny K, Rushforth A W, Edmonds K W, Champion R P, Gallagher B L, Sinova J, Jungwirth T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 077201
- [45] Xiao Z, Hiramatsu H, Ueda S, Toda Y, Ran F Y, Guo J, Lei H, Matsuishi S, Hosono H, Kamiya T 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 14959
- [46] Braden J G, Parker J S, Xiong P, Chun S H, Samarth N 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 056602
- [47] Zhao G Q, Lin C J, Deng Z, Gu G X, Yu S, Wang X C, Gong Z Z, Uemura Y J, Li Y Q, Jin C Q 2017 *Sci. Rep.* **7** 14473
- [48] Gu G, Zhao G, Lin C, Li Y, Jin C, Xiang G 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 032402

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

Recent progress of a new type diluted magnetic semiconductors with independent charge and spin doping^{*}

Deng Zheng¹⁾²⁾ Zhao Guo-Qiang¹⁾²⁾ Jin Chang-Qing^{1)2)3)†}

1) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 19 July 2019; revised manuscript received 15 August 2019)

Abstract

Due to the potential applications for spintronics devices, diluted ferromagnetic semiconductors (DMS) have received extensive attention for decades. However, in classical III–V based DMS material, such as (Ga,Mn)As, heterovalent (Ga^{3+} , Mn^{2+}) doping results in lack of individual control of carrier and spin doping, and seriously limited chemical solubility. The two difficulties prevent further increase of the Curie temperature of the III–V based DMS. To overcome these difficulties, a series of new types of DMS with independent spin and charge doping have been synthesized, such as I–II–V based LiZnAs and II–II–V based (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂. In these new materials, isovalent (Zn,Mn) substitution is only spin doping, while charge is independently doped by heterovalent substitution of non-magnetic elements. As a result (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ obtains the reliable record of Curie temperature (230 K) among DMS in which ferromagnetic ordering is mediated by itinerate carriers. In this review, we summarize the recent development of the new DMS materials with following aspects: 1) the discovery and synthesis of several typical new DMS materials; 2) physical properties studies with muon spin relaxation and in-situ high pressure techniques; 3) single crystal growth, Andreev reflection junction based on single crystal and measurements of spin polarization.

Keywords: new type of diluted magnetic semiconductor, independent charge and spin doping, high Curie temperature, heterojunction based on single

PACS: 75.50.Pp, 74.62.Fj, 75.50.-y, 85.75.-d

DOI: 10.7498/aps.68.20191114

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2017YFB0405703, 2018YFA03057001) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11534016).

[†] Corresponding author. E-mail: jin@iphy.ac.cn

点缺陷调控：宽禁带II族氧化物半导体的机遇与挑战

谢修华 李炳辉 张振中 刘雷 刘可为 单崇新 申德振

Point defects: key issues for II-oxides wide-bandgap semiconductors development

Xie Xiu-Hua Li Bing-Hui Zhang Zhen-Zhong Liu Lei Liu Ke-Wei Shan Chong-Xin Shen De-Zhen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 167802 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191043

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191043>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于宽禁带GaN基异质结结构的垂直型高温霍尔传感器

Demonstration of wide-bandgap GaN-based heterojunction vertical Hall sensors for high-temperature magnetic field detection

物理学报. 2019, 68(15): 158502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190413>

含硫宽禁带Ga₂Te₃基热电半导体的声电输运特性

Acoustic charge transport behaviors of sulfur-doped wide gap Ga₂Te₃-based semiconductors

物理学报. 2015, 64(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.197201>

宽绝对禁带的一维磁性光子晶体结构

One-dimensional magnetic photonic crystal structures with wide absolute bandgaps

物理学报. 2017, 66(1): 014204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.014204>

超宽禁带半导体β-Ga₂O₃及深紫外透明电极、日盲探测器的研究进展

Ultra-wide bandgap semiconductor of β-Ga₂O₃ and its research progress of deep ultraviolet transparent electrode and solar-blind photodetector

物理学报. 2019, 68(7): 078501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181845>

离子辐照和氧化对IG-110核级石墨中的点缺陷的影响

Effects of ion irradiation and oxidation on point defects in IG-110 nuclear grade graphite

物理学报. 2019, 68(12): 128102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190371>

多元半导体光伏材料中晶格缺陷的计算预测

Computational prediction of lattice defects in multinary compound semiconductors as photovoltaic materials

物理学报. 2015, 64(18): 186102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.186102>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

点缺陷调控：宽禁带 II 族氧化物半导体的机遇与挑战*

谢修华¹⁾ 李炳辉¹⁾ 张振中¹⁾ 刘雷¹⁾ 刘可为¹⁾ 单崇新²⁾ 申德振^{1)†}¹⁾ (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 发光学及应用国家重点实验室, 长春 130033)²⁾ (郑州大学, 物理工程学院, 郑州 450001)

(2019 年 7 月 8 日收到; 2019 年 8 月 6 日收到修改稿)

宽禁带 II 族氧化物半导体材料体系, 包括氧化铍 (BeO)、氧化镁 (MgO)、氧化锌 (ZnO) 及合金, 拥有较大的激子结合能 (ZnO 60 meV, MgO 80 meV), 较高的光学增益 (ZnO 300 cm^{-1}) 以及较宽的可调带隙 (ZnO 3.37 eV, MgO 7.8 eV, BeO 10.6 eV), 具有实现紫外及深紫外波段低阈值激光器的独特优势, 同时也是取代传统气体放电灯 (汞灯、氙灯、准分子灯、氙灯) 成为深紫外乃至真空紫外光源的重要候选材料之一. 虽然经过 20 余年的研究历程, ZnO 基 pn 同质结近紫外电致发光方向取得了长足进步, 但是, 随着带隙的展宽, 伴随而来的受主 (施主) 离化能变高 (百毫电子伏特量级), 使得室温等效热能 (26 meV) 无法实现对杂质能级上的空穴 (电子) 有效离化; 此外, 掺杂过程中存在的自补偿效应也进一步弱化了载流子的产率, 以上因素已经成为了阻碍宽禁带 II 族氧化物半导体实现紫外激光器件及向更短波长扩展的瓶颈性问题, 同时也是其他宽禁带半导体材料共同面对的难题. 对材料电学及发光性能的调控往往取决于对关键缺陷态的识别与控制, 丰富的点缺陷及其组合类型, 使宽禁带 II 族氧化物半导体成为研究缺陷物理的重要平台. 针对特定点缺陷的识别及表征将有望发现并进一步构建能级较浅的缺陷态, 为电学性能调控提供基础. 本文从高质量外延生长、杂质与点缺陷、p 型掺杂及紫外电致发光三个方面阐述 II 族氧化物半导体近期研究结果, 通过对相关研究工作的概览, 阐明该体系作为深紫外光源材料的独特优势的同时, 指明未来针对电学性能调控的关键在于对点缺陷的调控.

关键词: 宽禁带, 点缺陷, 掺杂, 离化能**PACS:** 78.40.Fy, 33.20.Lg, 85.40.Ry, 05.70.Np**DOI:** 10.7498/aps.68.20191043

1 背景介绍

信息科学与技术的发展往往得益于人们对新材料体系的开发与利用, 其中半导体材料则是该领域发展的重要基石之一, 比如, 硅 (Si) 与砷化镓 (GaAs) 的出现相继推动了微电子和光电子产业的快速发展. 而宽禁带半导体因具有优异的高频、高功率、短波长等特性, 将成为继 Si, GaAs 之后推动

信息产业全面升级的核心材料之一. 在功率半导体器件方面, 碳化硅 (SiC)、氮化镓 (GaN)、金刚石 (diamond) 等具有耐击穿电压高、热导率高、电子饱和漂移速率高的优点, 因此在高温、高压、高频状态拥有更好的稳定性和耐用性. 在紫外光电子器件方面, 除了以 GaN 为代表的 III 族氮化物材料体系之外, 以氧化锌 (ZnO) 为代表的 II 族氧化物材料体系, 包括氧化铍 (BeO)、氧化镁 (MgO)、ZnO, 拥有较大的激子结合能 (ZnO 60 meV, MgO

* 国家重大科研仪器设备研制专项 (批准号: 11727902) 和吉林省优秀青年人才基金项目 (批准号: 20190103042JH) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shendz@ciomp.ac.cn

80 meV), 较高的光学增益 (ZnO 300 cm^{-1}) 以及较宽的可调带隙 (ZnO 3.37 eV, MgO 7.8 eV, BeO 10.6 eV), 使其成为实现紫外及深紫外波段低阈值电泵浦激光器的重要候选材料. 值得一提的是, 在联合国《关于汞的水俣公约》正式生效后, 迫使相关领域研究者们加快了利用宽禁带半导体材料取代汞灯成为深紫外光源的研究步伐. 然而, 与应用及产业的快速发展形成鲜明对比的却是相应的基础研究工作存在明显的滞后. 特别是当半导体带隙 (E_g) 变大, 随之突现出掺杂不对称、自补偿效应严重等一系列影响电学调控的问题, 这些瓶颈性难题因缺乏充足的基础研究而无法提供解决策略, 已经成为了阻碍宽禁带半导体发展的主要因素.

纵观半导体的研究与开发历程, 针对杂质与缺陷的有效调控一直是性能开发的基础. 目前, 超大规模集成电路的实现需要保证 Si 的纯度高于 99.9999999% (单晶 Si 纯度已超过 11 个 9)^[1]. 而为了保证激光器的高性能, GaAs 的位错密度 (腐蚀坑密度 EPD) 现已经低于 10^2 cm^{-2} ^[2,3]. 宽禁带半导体材料也不例外, 对其电学性能的调控本质上是对相关缺陷及杂质的研究及控制, 即缺陷决定性能. 具体来说, 便是在实现相对较高结晶质量的基础之上, 通过寻找合适的掺杂剂进行掺杂, 进而实现材料导电类型及性能的调控. 这一点在 GaN 的研究历程中体现得尤为明显, 即通过低温缓冲层技术的成功引入, 使 GaN 外延薄膜的结晶质量得到了大幅度的提升, 因而实现了 p 型 GaN 的成功掺杂, 提升了蓝光发光二极管效率, 使固态白光照明成为可能, 进而实现了对传统照明方式的颠覆, 因此, 2014 年诺贝尔物理学奖授予 Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Shuji Nakamura 三位科学家以表彰他们在该方向的贡献^[4-6]. 但是, 随着带隙的增大, 导带边与价带边的移动使得原有的受主 (施主) 态的能级位置逐渐深化, 最终导致室温等效的热能 (26 meV) 无法实现对杂质能级上的空穴 (电子) 有效离化, 例如, 镁 (Mg) 的受主能态在氮化铝 (AlN) 中约为 630 meV, 硅的施主能态则约为 320 meV^[7]. 同时, 普遍存在于宽禁带半导体掺杂过程中的自补偿效应更容易发生, 进一步降低了杂质态的效能^[8]. 这些本质上的物理因素是宽禁带半导体体系所共同面对的难题, 特别地, 目前以 ZnO 为代表的 II 族氧化物半导体的 p 型掺杂仍是世界性难题. 因此, 针对宽禁带半导体中缺陷态的

基础性研究及调控是解决该材料体系在应用中所面对难题的关键, 同时也已成为国际上相关领域的科学前沿问题.

本文将从高质量外延生长、杂质与点缺陷、p 型掺杂及紫外电致发光三个方面阐述以 ZnO 为代表的 II 族氧化物半导体近期研究结果, 期望通过对相关研究工作的概览, 阐明该体系作为深紫外光源材料的独特优势, 同时指明未来针对电学性能调控关键在于对点缺陷的调控. 文章第 2 部分着重阐述 ZnO 及 MgZnO , BeZnO , BeMgZnO 的外延生长过程, 概述高质量异质、同质外延的有效技术手段, 以及目前所达到的结晶质量水平; 第 3 部分概述外来杂质以及点缺陷的相应研究结果, 从非故意引入杂质及点缺陷两个方面说明 ZnO 中较高残余电子浓度的可能来源, 明确引起自补偿效应的施主型点缺陷形成机理, 同时指出受主型点缺陷的类型与将来可能的选择; 第 4 部分着重概述 ZnO 在 p 型掺杂过程中所选择的杂质种类, 单一杂质掺杂与复合型掺杂的相关研究结果, 明确构建复合型受主态是实现 p 型掺杂的有效方法. 最后, 本文将展望未来 II 族氧化物半导体 p 型掺杂的研究途径及前景.

2 高结晶质量外延生长

薄膜结晶质量是掺杂及电学调控的研究基础. 目前, 获得 ZnO 薄膜的方法众多, 包括分子束外延 (MBE)、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)、激光脉冲沉积 (PLD)、磁控溅射、原子层沉积 (ALD), 以及水热合成等方法. 由于具备精确的界面控制优势, 本部分着重介绍利用 MBE 技术进行外延生长的相关结果. 常用的衬底主要有异质外延的蓝宝石 (sapphire) 等和同质外延的 ZnO 单晶衬底. 虽然为避免晶格失配与热失配, 最为理想的衬底是 ZnO 单晶, 但由于水热合成的单晶基片中常伴有许多杂质离子的存在, 外延生长中容易向上层扩散, 进而不利于 p 型掺杂, 因此, 基于异质外延的研究仍具有重要意义.

2.1 异质外延生长

目前, 蓝宝石是 ZnO 异质外延的常用衬底, 晶面有 c , a , r 等, 其中在 c 面上进行外延生长已有二十多年的历程, 同时在其上进行的缓冲层及界面研

究也较为充分. 研究初期, Chen 等利用 MBE 方法在蓝宝石 (0001) 衬底上, 通过引入薄层 MgO 作为成核及缓冲层实现了 ZnO 薄膜的二维生长模式, 并获得了较高结晶质量的 ZnO 单晶薄膜^[9]. 图 1 所示为生长初始阶段的反射高能电子衍射 (RHEED) 对外延过程的监控, 其说明了因晶格失配所产生的应力在缓冲层区被释放. 该研究组进一步通过优化低温 ZnO 缓冲层的生长条件, 获得了

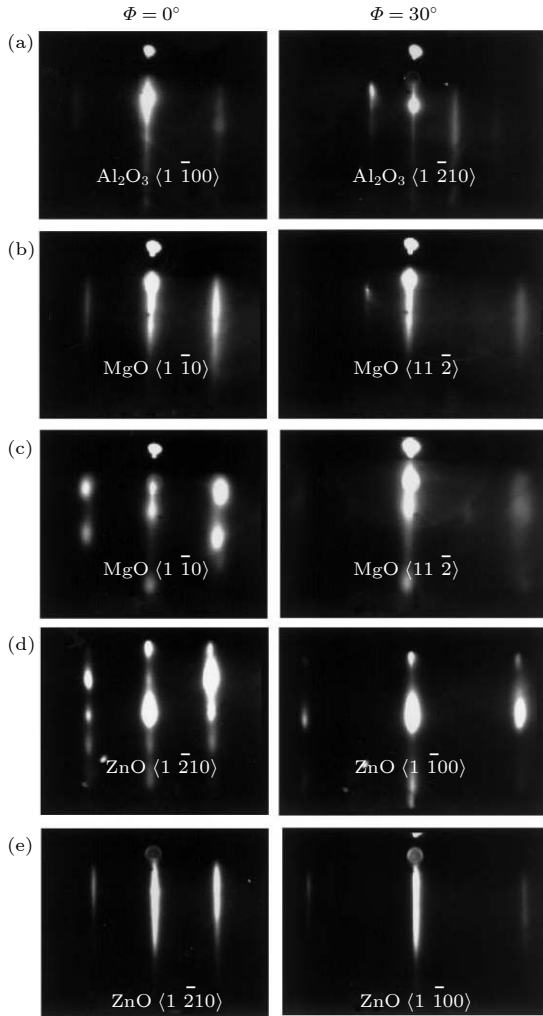


图 1 ZnO 外延生长过程中缓冲层的 RHEED 线条图像演变过程 (a) 氧等离子体处理后的蓝宝石 (0001) 表面; (b) 二维成核阶段的 MgO 缓冲层表面; (c) MgO 缓冲层开始三维成岛状生长; (d) 薄层低温 ZnO 缓冲层生长在 MgO 上; (e) 退火后的 ZnO 缓冲层表现出平整二维表面^[9]

Fig. 1. Evolution of RHEED line image of buffer layer during epitaxial growth of ZnO: (a) Oxygen plasma treated sapphire (0001) surface; (b) MgO buffer layer surface in two-dimensional nucleation stage; (c) the MgO buffer layer begins to grow into three-dimensional islands; (d) thin layer low temperature ZnO buffer layer grown on MgO; (e) annealed ZnO buffer layer exhibits a flat two-dimensional surface^[9].

高结晶质量的 ZnO 薄膜, 消除了 30° 的面内旋转孪生缺陷, 降低了总体位错密度, 使外延薄膜 (0002) 和 (1105) 摇摆曲线半峰全宽 (FWHM) 分别降至 13 和 84 arcsec ($1\text{arcsec}=0.01592^\circ$)^[10]. 考虑到 ZnO 的晶格常数 $a = 0.325\text{ nm}$ 恰好是蓝宝石的晶格常数 $c = 1.299\text{ nm}$ 的 $1/4$, 即在 a 面蓝宝石上沿 c 轴方向 ZnO 外延时, 室温下晶格失配度仅 0.08%, 并且在该衬底晶面上外延可以避免旋转畴等缺陷的产生, 进而获得结晶质量较高的 ZnO 单晶薄膜. Fons 等^[11,12] 在 a 面蓝宝石上获得了表面粗糙度小于 0.4 nm 的薄膜; Liu 等^[13] 也采用该外延晶向配置, 并利用高温 ZnO 缓冲层进一步释放热失配的影响, 获得了残余电子浓度仅为 $1.5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 的单晶薄膜.

在外延生长过程中, 另一关键问题是 c 轴方向 ZnO 两个面 (Zn 极性面、O 极性面) 之间的极性差异, 以及其对生长模式、杂质掺入和位错形成的相关影响. 当在异质衬底上外延生长薄膜时, 合适的初始外延层是定义和维持极性的基础, 否则, 两个极性方向可能会共存, 形成倒反畴边界, 从而引入缺陷. 目前, 通过采用各种表面处理技术, 可以在 ZnO 生长的初始阶段或者在外延生长中很快实现极性控制. 如前所述, 薄层 MgO 的引入使得在 c 面蓝宝石上实现了 ZnO 的高质量外延, Kato 等^[14] 进一步发现, 通过精确控制 MgO 层的厚度, 可以使其在临界厚度前后实现上层 ZnO 外延层的极性控制, 原理如图 2 所示. 此外, 利用表面氧化技术, 构建具有中心对称性的氧化插入层, 也可以实现从金属极性面向 O 极性面的转变. 例如, Hong 等^[15] 通过 O 束流对 Ga 极性 GaN 衬底表面进行预处理, 获得了具有 3.5 nm 厚的 Ga_2O_3 插入层, 实现了 ZnO 外延层中 O 极性的均一控制; 同时利用 Zn 束流的预处理过程, 阻止了 GaN 的表面氧化, 实现了 Zn 极性的均一控制. Park 等^[16] 在 c 面蓝宝石上预外延了 2.5 nm 厚的 CrN 薄层, 实现了 Zn 极性的均一生长, 同时利用 O 束流预处理方式构建出 3.5 nm 厚 Cr_2O_3 层, 实现了 O 极性的均一外延生长. Xie 等^[17] 也在 (0001)GaN/ c 面蓝宝石的复合衬底上, 利用 Zn 束流保护方式, 实现了清晰陡峭的 ZnO/GaN 界面, 如图 3 所示, 保证了 ZnO 外延层的 Zn 极性均一生长. 总之, 通过缓冲层设计、表面处理等技术手段, 目前已使得在异质衬底上外延的 ZnO 薄膜结晶质量得到了保证, 为进一步的掺杂与电学调控奠定了坚实的基础.

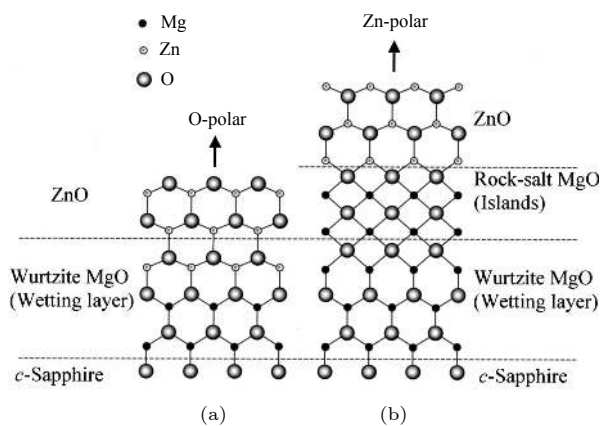


图2 ZnO在c面蓝宝石上的原子排列示意图 (a)厚度为1 nm的MgO缓冲层; (b)厚度大于3 nm的MgO缓冲层^[14]
Fig. 2. Schematic diagram of atomic arrangement of ZnO on c-sapphire: (a) MgO buffer layer with a thickness of 1 nm; (b) MgO buffer layer with a thickness greater than 3 nm^[14].

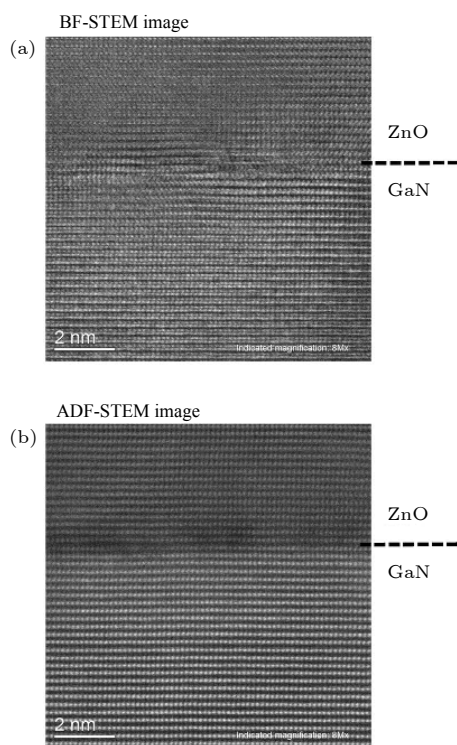


图3 ZnO与GaN异质界面的STEM图像, 通过Zn束流保护, 获得了清晰陡峭的界面, 保证了外延层的Zn极性均一^[17]
Fig. 3. The STEM image of the hetero interface between ZnO and GaN, and it is protected by Zn beam, which obtains a clear and sharp interface and ensures uniformity of Zn polarity in the epitaxial layer^[17].

2.2 同质外延生长

如前所述, 理想的外延衬底选择是同质的ZnO单晶衬底, 其除了满足晶格匹配和热匹配的条件, 使衬底与外延层界面处缺陷得到抑制之外,

通过衬底特定Zn/O极性面的选择, 可较为容易地控制外延的均一极性生长. 早在20世纪70年代, Helbig^[18]就利用Zn蒸气热氧化的方法, 获得了重量达20g的大尺寸ZnO块体材料; 到20世纪90年代末, Look等^[19]利用气相传输的方法获得了直径达2英寸的ZnO衬底基板, 这均为ZnO的同质外延奠定了基础. 但是, 为了获得结晶质量更高的单晶薄膜, 衬底基板的要求必须为单晶且杂质含量更低. 此后, 日本东京电波公司 (Tokyo Denpa Co. Ltd.) 与日本东北大学 (Tohoku University) 及日本三菱化工 (Mitsubishi Chemical Corporation) 合作, 利用水热法合成了ZnO的块体单晶, 并在此基础上制备出了2英寸的ZnO单晶衬底^[20,21]. 该ZnO单晶衬底具有较高的结晶质量, (0002)摇摆曲线FWHM为18 arcsec, 经退火后的衬底表面腐蚀坑密度EPD仅为80 cm⁻², 这已达到开盒即用 (epi-ready) 级要求. 然而, 需要特别注意的是, 由于水热生长过程中使用了矿化剂, 这些ZnO单晶基片都不可避免地含有非常大浓度 (ppm级) 的非故意掺杂元素, 包括Li, K, Al, Fe等. 为降低外延过程中, 该类杂质元素等影响, 需要进一步优化水热合成条件^[22]或者对衬底基片进行必要的表面处理过程^[23,24]. 因为同质外延条件下, 衬底的匹配性有了保证, 故外延过程中, Zn/O的束流比例以及极性面的选择变成了实现高质量生长的关键参量. Kato等^[25,26]在Zn极性ZnO单晶衬底表面, 利用富O束流条件, 实现了ZnO外延的二维生长过程, 获得了残余电子为 2.2×10^{16} cm⁻³, 载流子迁移率为158 cm²/Vs的ZnO单晶薄膜. 通过进一步提升O/Zn的束流比例, 在Zn极性面上构建极其富O的外延环境, Park等^[27]获得(0002)摇摆曲线的FWHM仅为13 arcsec, 且表面粗糙度仅为0.9 nm的高结晶质量ZnO单晶薄膜. 得益于ZnO单晶衬底的应用, 使外延薄膜的结晶质量与极性均一得到了保证, Tsukazaki等^[28]在Zn极性的ZnO单晶衬底上构建了MgZnO/ZnO异质结界面, 获得了电子迁移率高达180000 cm²/Vs的二维电子气系统, 实现了分数量子霍尔效应, 为将来量子器件的开发构建了一个新的材料研究平台. 在较高结晶质量的保证下, 如图4所示, Nakahara等^[29]在Zn极性ZnO单晶衬底上, 利用氨气(NH₃)为氮(N)源, 实现了p型N:MgZnO薄膜制备, 获得了发光波长约382 nm, 输出功率达70 μW的发

光二极管. 这一系列的结果均说明了 ZnO 单晶衬底为外延较高结晶质量的 II 族氧化物半导体薄膜提供了重要保证.

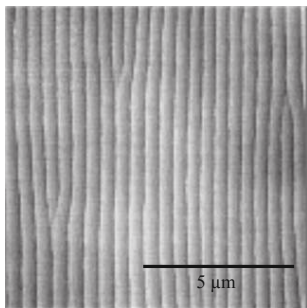


图 4 N 掺杂 MgZnO 薄膜原子力图像, 粗糙度为 0.72 nm^[29]

Fig. 4. Atomic force image of N-doped MgZnO film with roughness of 0.72 nm^[29].

2.3 合金外延生长

深紫外波段光电子器件的实现关键在于利用能带工程调节带隙进入更宽范围, 同时构建出量子阱、异质结等核心结构单元. 通过合金组分调节, 是实现带隙可调的有效途径. 以 ZnO 为代表的 II 族氧化物半导体材料, 目前可通过 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ^[30–46], $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ^[47–53] 以及 $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ ^[54–62] 的合金化过程实现在紫外波段的大范围覆盖, 如图 5 所示. 由于 MgO 的热力学稳定晶相是立方岩盐结构, 因此通常情况下, 当 Mg 含量超过 0.4–0.5 时, MgZnO 会从六角纤锌矿结构向立方岩盐矿结构转变. 更值得关注的是, 立方相 MgZnO 在带隙对应深紫外波段范围内是稳定晶相, 同时, MgO 的激子结合能为 80 meV^[63], 因此, 立方相 MgZnO 作为深紫外发光、激光材料的候选

项, 也具有重要研究价值. 如文献 [43–45] 在 MgO 单晶衬底上外延 Mg 组分大于 0.5 的立方 MgZnO 薄膜, 并通过电子束激发获得了带边深紫外发光, 为该晶相体系的研究开辟了新的方向. 近些年来, 我们研究组在蓝宝石、MgO 等衬底上, 也开展了立方晶系下 Mg 组分调节、高结晶质量外延生长、n 型掺杂等一系列基础性研究工作^[39–42]. BeO 带隙为 10.6 eV, 具有与 ZnO 相同的纤锌矿结构, 因此 BeZnO 合金体系, 具有比 MgZnO 体系更大的带隙调节范围, 且原则上不存在分相的情况. 然而, 由于存在较大的共价键半径差, Be(0.96 Å), Zn(1.22 Å)^[64], BeO 的晶格常数 ($a = 2.698$ Å; $c = 4.38$ Å) 比 ZnO 小得多^[65], 导致 Be 含量在中间范围 (35%–70%) 时, BeZnO 合金是不稳定的, 并且倾向于分离成较高和较低的 Be 含量相^[66,67]. 因此, 当 Be 含量超过 10% 时, 大多数增加的 Be 原子取代间隙位置而不是取代 Zn 位^[59], 使得 BeZnO 的晶格常数和带隙几乎保持不变. 近年来, 为了克服 MgZnO 的分相以及 BeZnO 体系的中间组分相不稳定等不足, BeMgZnO 体系的研究受到了越来越多的关注. 考虑到, Mg 的共价半径为 1.41 Å^[64], 可以补偿由于掺入具有更小共价半径的 Be(0.96 Å) 而引起的内部应变. 因此在纤锌矿 BeMgZnO 合金体系中, 可以通过选择合适的 Mg, Be, Zn 组分比例提高合金晶相的稳定性, 同时兼顾带隙与晶格常数的调节范围 (与 ZnO 晶格匹配)^[55,57,58,61,62]. 此外, 在 BeMgZnO/ZnO 等异质结界面处, 可以通过 Be, Mg 比例的调节, 实现应变外延层中在张应变与压应变之间的转变, 使自发极化与压电极化方向相同, 进而增强以该合金体系为基础的二维电子气

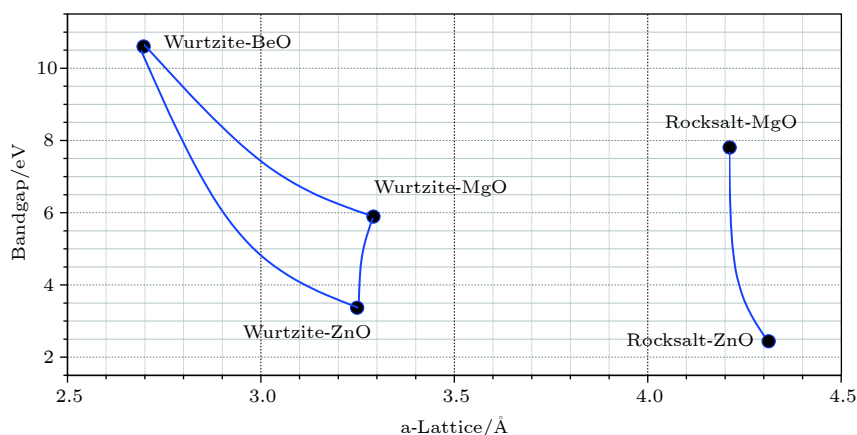


图 5 II 族氧化物半导体带隙与晶格常数关系

Fig. 5. Relationship between band gap and lattice constant of group II oxide semiconductors.

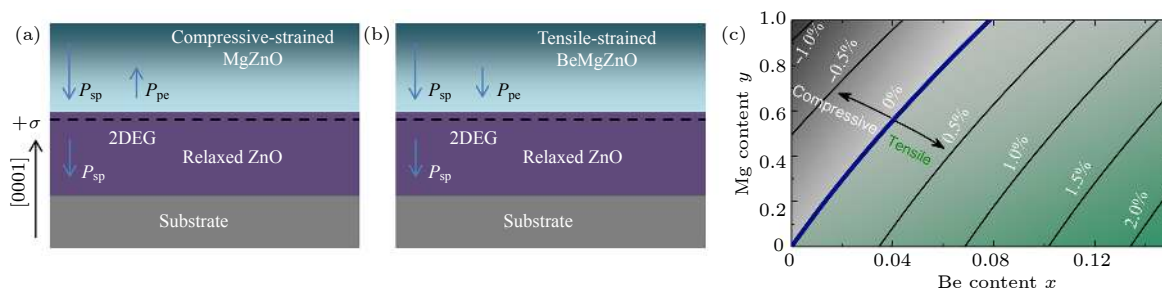


图 6 (a), (b) 二维电子气系统中应变层应力类型与压电极化方向; (c) BeMgZnO 体系下应变类型随组分比例的变化情况^[56]

Fig. 6. (a), (b) Strain stress type and piezoelectric polarization direction in two-dimensional electron gas system; (c) variation of strain type with composition ratio in BeMgZnO system^[56].

系统, 如图 6 所示^[56]. 总之, 利用 BeO, MgO, ZnO 的合金化过程, 使 II 族氧化物半导体材料的带隙可以覆盖紫外波段的较大部分, 同时薄膜结晶质量的提升为进一步的光电特性研究打下了基础.

3 杂质与点缺陷的研究

如前所述, 电学性能调控的本质是对薄膜的杂质与缺陷水平进行操控. 因此, 在薄膜结晶质量达到一定水平之后, 针对薄膜内部非故意引入杂质的来源与种类以及抑制途径的研究就显得尤为重要, 这为下一步的掺杂研究提供可靠的材料基础. 此外, 针对原生点缺陷 (native point defects) 的类型与产生机理的研究也是明确掺杂过程中自补偿效应与如何构建复合型缺陷的研究基础.

基于第一性原理对点缺陷及杂质的形成能与缺陷转变能级的研究具有较大的灵活性和前瞻性, 因此在宽禁带 II 族氧化物半导体材料掺杂的研究中, 针对丰富的缺陷类型有着较为充分的理论研究. 特别是针对 ZnO 的 p 型掺杂研究中, 单一替位型及团簇复合型缺陷的研究更为丰富. 在具体的理论研究中, 特定缺陷 (包括其在不同的带电状态下) 的形成能是体系费米能级 (E_F) 及其反应物化学势 (μ_i) 的函数. 当生长化学环境较为稳定时, 缺陷及杂质形成的难易程度与体系 E_F 直接相关, 即当 E_F 水平较高时, 体系电子浓度水平较高, 此时施主型缺陷及杂质较难形成; 反之亦然^[68]. 理论计算表明, ZnO 中在富锌的条件下, 氧空位与锌间隙具有较低形成能; 而在富氧条件下, 锌空位具有较低形成能^[69]. 此外, 由于 ZnO 的价带主要成分为 O 的 2p 轨道构成, 所以其价带顶具有较低的能级水平, 进而造成了多数常规的单一替位掺杂具有较

深的受主离化能级^[70,71]. 因此, 在理论计算上, 研究者们构建了许多新颖的复合型缺陷类型, 以此力求寻找到离化能相对较浅的受主型缺陷态, 比如施主-受主复合型^[72-74]、第五主族元素替位或间隙位-锌空位复合型^[75,76]、等电子杂质-氮替氧^[77] ($4Mg_{Zn} + N_O$) 以及在 ZnO 的价带顶附近构建杂质带^[78]等途径. 这一系列富有创造性的理论研究结合针对性的实验探索将会为 ZnO 的 p 型掺杂研究提供更为有力的技术手段.

3.1 非故意引入杂质的抑制

非故意引入杂质的来源主要有三方面, 即衬底扩散、外延原料、生长环境. 目前, 常用的蓝宝石衬底制备工艺较为成熟, 通过外延生长之前适当的清洗与预处理过程便可以得到较为干净、平整的表面, 同时, 考虑到 II 族氧化物半导体外延生长所需衬底温度不高, 来自衬底中 Al 元素的扩散并不明显, 如我们外延的高结晶质量 ZnO 薄膜的二次离子质谱 (SIMS) 数据所示^[79] (图 7(a)), 因此, 蓝宝石上外延的薄膜基本可以避免来自衬底的污染. 如前所述, 虽然 ZnO 单晶衬底具有晶格匹配与热匹配的优势, 但是水热合成过程中矿化剂的使用, 使其具有种类较多且浓度较高的杂质元素, 导致杂质元素不可避免地扩散到外延薄膜层中形成污染, 如图 8 所示^[80]. 因此, 在外延生长之前, 采用必要的表面处理过程就显得尤为重要. 目前, 针对 ZnO 单晶衬底, 主要有 O 极性表面在氧环境中高温退火过程, 以及 Zn 极性表面的化学机械抛光过程. 如图 9 所示, O 极性面 ZnO 单晶衬底在氧环境中 1150 °C 退火 1h 后, 衬底中如 Li, Na 等元素的含量降低^[23]. 对于 Zn 极性面来说, 虽然化学机械抛光过程会把由于退火后易向表面富集的杂质元素

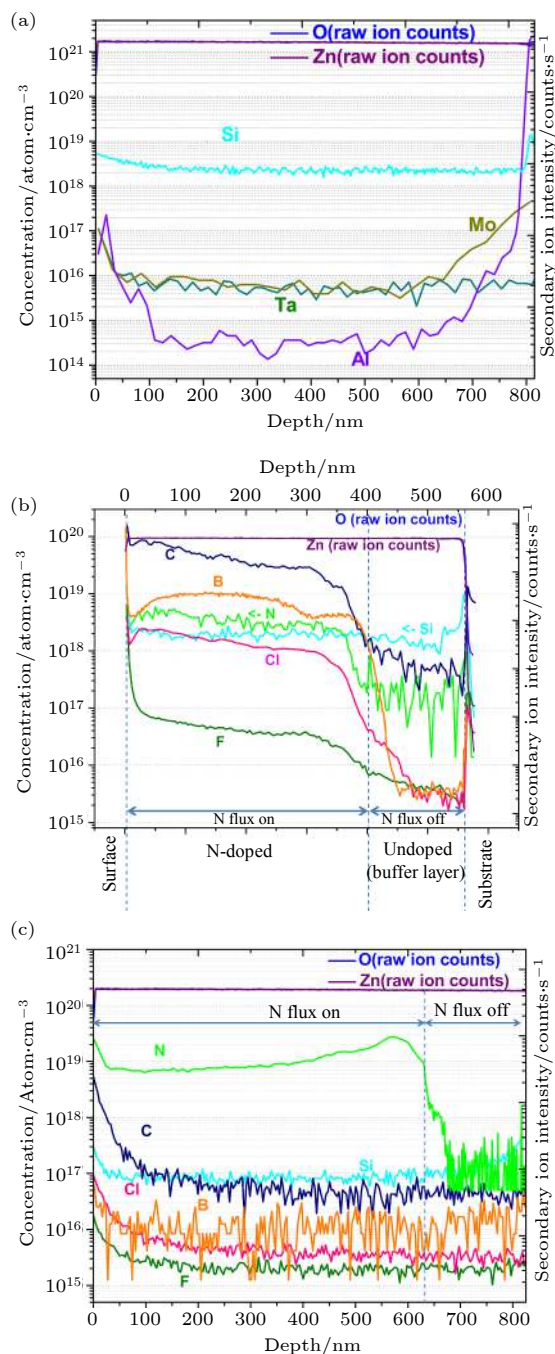


图7 ZnO 薄膜中杂质浓度的深度分布情况 (a) 非故意掺杂层中 Si, Mo, Ta, Al 的分布情况; (b) 氮掺杂层中 C, B, N, Cl, F 的分布情况; (c) 施主型杂质元素经抑制后的纵向分布情况^[79]

Fig. 7. Depth distribution of impurity concentration in ZnO thin films: (a) Distribution of Si, Mo, Ta and Al in unintentionally doped layers; (b) longitudinal distribution of donor-type impurity elements after suppression^[79].

去除,但是经过抛光和漂洗的 Zn 极性表面会粘附上来自抛光溶液中的二氧化硅颗粒,并且不能通过用去离子水冲洗表面来除去,主要原因是在抛光过程中表面可能形成了氢氧化锌层^[81]. 利用稀盐酸

(HCl:H₂O = 7:200) 进行表面刻蚀,不但可以去除表面氢氧化锌层并消除残留硅元素的影响,而且能够恢复出阶梯状原子台阶的平整表面,如图 10 所示^[81,82]. 总之,结合高温退火和稀盐酸刻蚀过程对于在 ZnO 单晶衬底上制造高质量薄膜至关重要.

利用 MBE 技术外延的 ZnO 基薄膜,通常采用的是高纯金属源,如高纯金属 Zn(纯度 7N)、高纯金属 Mg(纯度 6N);氧源一般是高纯的氧气经过纯化器后纯度能达到 9N,所以,来自原料的杂质元素基本可以排除.然而,MBE 系统中,承装或者激活这些原料的区域则有可能引入外来杂质,比如,基片操作器(包括样品衬底托和加热区的热屏蔽层)、Knudsen 束源炉中的坩锅(一般为热解氮化硼 PBN)、射频原子源中的放电管(氧气一般使用石英材料,氮气一般使用 PBN 材料).首先,考虑样品托和热屏蔽层引入杂质的可能性,我们的样品托材质为高纯钼(Mo),热屏蔽层材质为钽(Ta),从图 7(a) 中 SIMS 的深度分布可以看出, ZnO 薄膜中 Ta 的含量极低($< 10^{16}$ cm⁻³),而 Mo 只在外延层与衬底的界面处存在较低含量(10^{17} cm⁻³),且在外延层内部含量极低($< 10^{16}$ cm⁻³),因此, Mo 的污染可能来自生长前的真空高温处理过程,但并不影响上层薄膜^[79]. Kozuka 等^[82] 起初使用的样品托材质为高温下抗氧化能力较强的铬镍铁合金,他们利用 SIMS 发现了 ZnO 外延薄膜中存在着如锰(Mn)之类的构成样品托材质的杂质元素,然后,通过更换成石英作为衬底托的材料,消除了过渡族金属杂质的影响,从而获得了在 SIMS 检测下没有镍(Ni), Mn, 钴(Co) 和 Mo 等污染元素的 ZnO 薄膜. 另一个最有可能的杂质引入源便是源炉坩锅和射频放电管,因此,我们对 ZnO 薄膜进行了非故意掺杂与氮掺杂外延生长,对薄膜中的杂质元素(Si, C, B, N, Cl, F) 的深度分布做了系统分析^[79]. 如图 7(a) 和图 7(b) 所示,非故意掺杂层中主要的杂质类型为 Si(10^{18} cm⁻³),且其含量与氮掺杂与否无关,因此,我们认为 Si 杂质的来源为氧射频原子源中的石英放电管. Akasaka 等^[83] 的相关研究结果也同样认为 Si 的污染来自氧等离子源. 氮掺杂的 ZnO 薄膜中, C, B, N, Cl, F 杂质都随着氮源快门的打开而出现,如图 7(b) 所示,因此,我们认为这些杂质元素的来源可能为氮射频原子源中的 PBN 放电管. 随后,通过对放电管进行有针对性的处理,如图 7(c) 所示,获得了 Si, C, B, Cl,

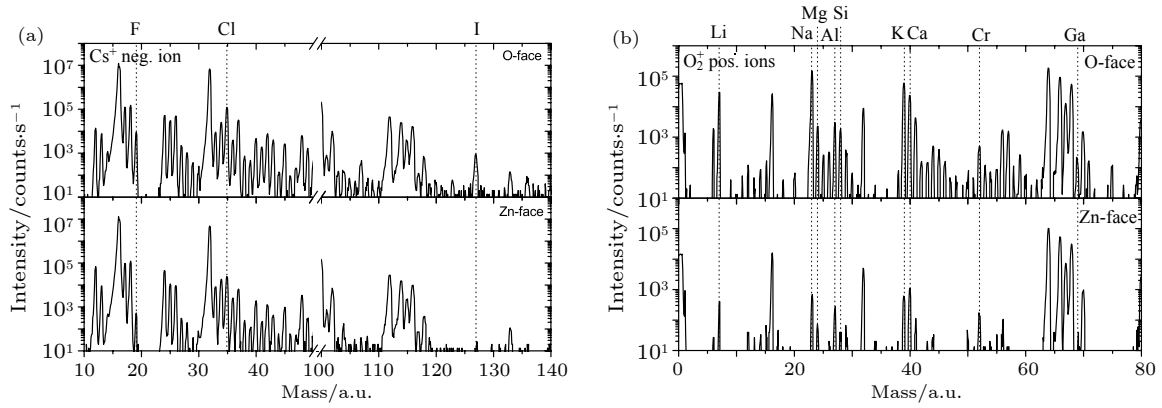


图 8 ZnO 单晶衬底上外延层中杂质元素的 SIMS 数据^[80]

Fig. 8. SIMS data of impurity elements in epitaxial layers on ZnO single crystal substrates^[80].

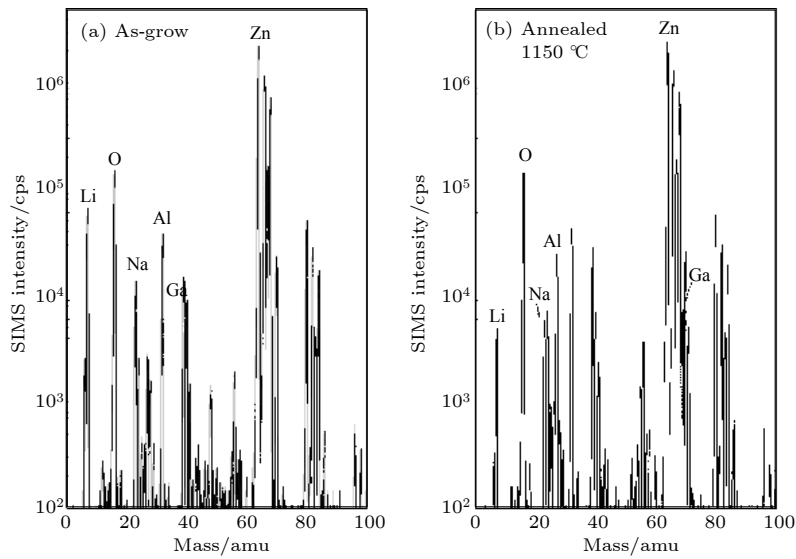


图 9 极性面 ZnO 单晶衬底在氧环境下经 1150 °C 退火 1h 前后, 杂质种类及含量变化情况^[23]

Fig. 9. Changes in impurity types and contents of O-polar ZnO single crystal substrate after annealing at 1150 °C for 1 hour in an oxygen atmosphere^[23].

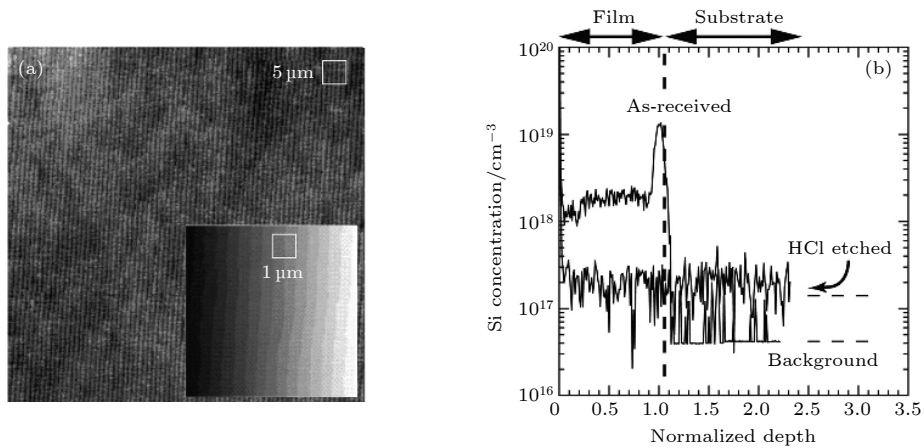


图 10 (a) 稀盐酸刻蚀后的 ZnO 单晶 Zn 极性表面; (b) 稀盐酸刻蚀前后, Si 元素的深度分布^[81,82]

Fig. 10. (a) Zn polar surface of ZnO single crystal after being etched by dilute hydrochloric acid; (b) depth distribution of Si element before and after being etched dilute hydrochloric acid^[81,82].

F 等失主型杂质含量均低于 10^{17} cm^{-3} 的 ZnO 薄膜, 凸显了受主掺杂剂氮的浓度水平, 同时, 使非故意掺杂的 ZnO 的残余电子浓度降至 10^{15} cm^{-3} , 为下一步的 p 型掺杂奠定了基础.

3.2 原生点缺陷

原生点缺陷是指仅涉及到材料构成元素的缺陷, 包括空位、间隙及反位. II 族氧化物半导体作为化合物半导体材料具有丰富的点缺陷类型, 比如在 ZnO 中, 存在氧空位 (V_O)、锌空位 (V_{Zn})、氧间隙 (O_i)、锌间隙 (Zn_i)、反位氧 (O_{Zn})、反位锌 (Zn_O), 其中 O_i , O_{Zn} , Zn_O 具有较高的形成能, 因此, 在通常情况下, 在 ZnO 中的浓度较低, 一般不予考虑. V_O 与 Zn_i 起到施主的作用, 在 p 型掺杂的过程中往往对受主杂质起到补偿的作用, 降低掺杂效率; V_{Zn} 为受主型缺陷, 其在 n 型重掺杂的 ZnO 中同样起到了补偿中心的作用, 进而限制了 ZnO 基透明导电薄膜电导率的进一步提升. 此外, 近年来, 与 V_{Zn} 有关的复合型受主缺陷态被认为是实现有效 p 型掺杂的可能途径. 正因为原生点缺陷起到如此重要的作用, 多年来, 许多重要的实验与理论相关结果被相继报道 [84–99], 包括缺陷能级结构、实验表征手段、复合型缺陷的构建等等.

3.2.1 施主型原生点缺陷

相关研究结果表明, 虽然 Zn_i 为浅施主态 [85,86,100], 但是其在 n 型 ZnO 中的形成能较高, 且扩散迁移势垒较低 [100–102], 因此在外延生长过程中, 会向表面扩散, 使得薄膜内部含量较低. 相较之下, 另一种施主型点缺陷 V_O 的相关研究则相对较多, 其在 ZnO 中具有较低的形成能, 曾一度被认为是非故意掺杂 ZnO 的 n 型导电来源, 但是一些结果表明, V_O 在 ZnO 中的能级较深, 不易离化产生足够的电子 [86,87]. 然而, 无论 Zn_i 与 V_O 的能级深度如何, 其在 p 掺杂 ZnO 中均具有较低的形成能, 起到补偿受主杂质的作用, 是实现空穴导电的不利因素. 因此, 如何在外延生长的过程中, 对其实现有效的抑制也是十分重要的研究方向. 除了调节 O/Zn 束流比, 营造富氧的生长环境等常规手段以外, 我们提出利用非平衡电子富集 Zn 极性外延面的手段 (如图 11 所示), 构建施主型缺陷形成能较高的外延层环境, 实现了对 V_O 的抑制, 降低了其对氮的补偿作用 [17].

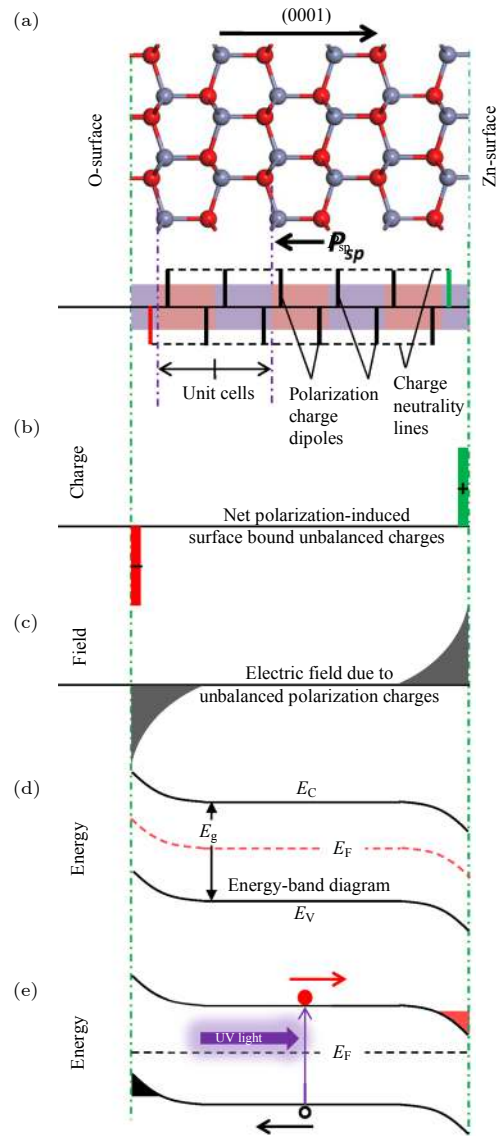
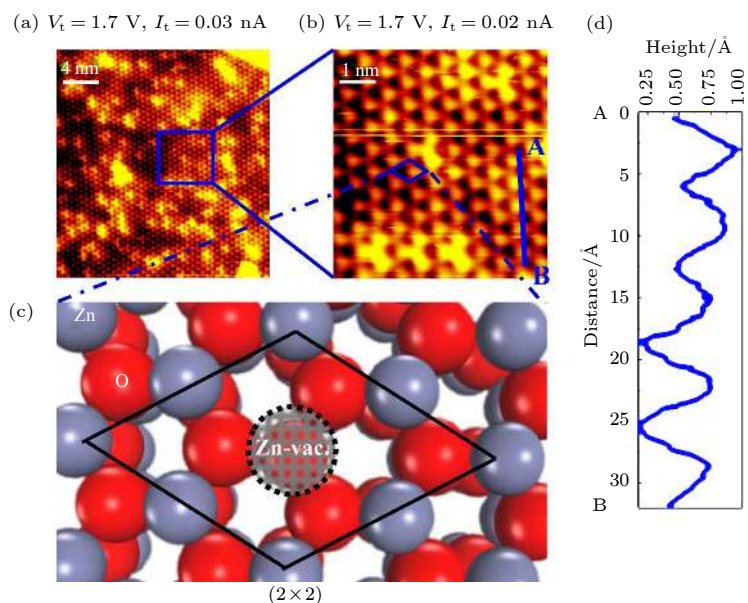


图 11 沿极性表面外延时, Zn 极性与 O 极性表面极化电荷分布情况以及利用光生非平衡载流子构建 Zn 极性表面层富电子环境 [17]

Fig. 11. Zn polar and O polar surface polarized charge distribution along epitaxial surface and Zn polar surface layer rich electronic environment using photogenerated unbalanced carriers [17].

3.2.2 受主型原生点缺陷

在 ZnO 中 V_{Zn} 具有双受主缺陷态, 但其能级较深, 且在 p 型掺杂 ZnO 中的形成能较高, 因此很难直接引入 V_{Zn} 并以此实现空穴型导电 [87]. 与 V_{Zn} 相结合的复合型缺陷态在 ZnO 中则表现出较浅的受主能态, 例如第五主族元素与 V_{Zn} 形成的复合体 [103,104]. 对 V_{Zn} 的有效调控, 将是实现 p 型 ZnO 的一个有价值的途径. 因此, 在外延生长过程中对 V_{Zn} 形成过程的有效控制便显得尤为重要, 我们提

图 12 Zn 极性表面 $(2 \times 2) + V_{\text{Zn}}$ 重构的 STM 图像及结构示意图^[105]Fig. 12. STM image and structure diagram of Zn polar surface $(2 \times 2) + V_{\text{Zn}}$ reconstruction^[105].

出了基于 Zn 极性面 $(2 \times 2) + V_{\text{Zn}}$ 重构的外延表面来实现锌空位的可控引入过程, 如图 12 所示^[105], 通过充分的表面弛豫, 实现了富 V_{Zn} 的外延表面层环境, 为进一步与受主杂质结合提供了可行途径.

如前所述, ZnO 中空位型点缺陷 (V_{O} 与 V_{Zn}) 对掺杂及电学性能具有十分重要的影响. 目前, 可以通过正电子湮没谱 (positron annihilation spectroscopy, PAS)^[106–113]、电子顺磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR)^[114–118]、扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM)^[119–122] 等技术手段, 对空位型点缺陷进行表征. 此外, 还可以通过变温度、变激发功率的常规发光光谱 (photoluminescence, PL; Cathodoluminescence, CL) 等方法^[123–128], 对与缺陷相关的发光特性进行表征, 进而确定缺陷态的相关特性 (如离化能等). PAS 是一种用于定性与定量识别固体中具有开放体积缺陷的有效方法, 其对空位型缺陷十分敏感, 灵敏度在 $10^{16}–10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 范围; EPR 对具有未配对电子的缺陷中心有广泛的选择性和灵敏度, 即使在非常低的浓度下也能对缺陷中心及其环境进行表征. 但是与常规发光光谱手段相同的是, 这些表征手段给出的都是统计后结果, 随着进入更宽缺陷范围, 如随着 BeMgZnO 等合金体系研究的深入, 点缺陷类型及组合将变得更为丰富, 为避免遗漏, 针对特定点缺陷及组合的精准表征将有望实现对

较浅缺陷能级的确定, 进而可以通过后续外延过程构建相应能量环境使得特定缺陷浓度占主导地位, 达到调控电学性能的目的. STM 虽然可以针对单一点缺陷进行表征, 但其作用范围为表面层, 体内特定点缺陷的信息获取仍存在难度.

4 P 型掺杂的研究及紫外电致发光

如前所述, 宽禁带 II 族氧化物半导体是实现紫外及深紫外波段发光及低阈值激光器的重要候选材料. 国际上, 围绕其材料特性, 针对发光及激光的概念型器件的设计与研究也已开展多年. Liu 等^[129] 前期通过构建异质结构, 率先获得了 ZnO 激子型激射现象, 其阈值电流仅为 0.5–0.8 mA, 并通过 Mg 的并入, 实现了激射峰位于 320–340 nm 的电注入短波激光发射^[130], 这些结果预示着该材料体系在深紫外波段的重要应用前景. 因而, 针对电学性能的掺杂研究成为目前的核心工作. 以 ZnO 为代表的宽禁带 II 族氧化物半导体的 p 型掺杂研究具有重要价值, 在 BeO-MgO-ZnO 体系中, 由于价带顶主要成分是氧原子的 2p 轨道, 导致其能级水平相对较低, 同时随着 Be, Mg 组分的增大, 带边间距增大, 杂质能级进一步深化, 最终使得受主 (施主) 杂质难以离化; 此外, 较强的自补偿效应更是降低了载流子的产率. 这些核心问题是制约包括 ZnO 在内的宽禁带半导体发展的共同难题. 现

阶段, 提升掺杂效率的研究主要集中在掺杂元素的选择与掺杂工艺的改进两个方面. 在 ZnO 的 p 型掺杂研究中, 包括单一受主元素掺杂以及共掺杂的技术手段. 通常情况下, 期望掺入的单一受主掺杂元素进入晶格占据 Zn 位或 O 位, 常用的掺杂元素主要有替 Zn 位的 I 族元素 (如 Li, Na 等) 及替 O 位的 V 族元素 (如 N, P, As, Sb)^[131–133]. 虽然通过单一元素进行掺杂获得了一些空穴型导电行为, 但是保证 p 型的稳定性以及条件的可重复性仍然是难题. 此外, 在较多的备选掺杂元素中获得 pn 同质结电致发光及激光结果的成功案例不多, 目前, 报道较多的为 N 和 Sb 两种单一受主掺杂^[134–138]. 其中, Sb 掺杂引入的受主态为 $\text{Sb}_{\text{Zn}}-2V_{\text{Zn}}$ 这一较浅的复合型能级态; 而 N 掺杂所形成的具体受主能级态目前仍有许多争议^[139–141]. 在 N 杂质构成受主型态的研究中, Liu 等^[104]创造性地提出了 $\text{N}_{\text{O}}-V_{\text{Zn}}$ 的浅受主缺陷态, 并从缺陷形成动力学过程中阐明了从 $\text{N}_{\text{Zn}}-V_{\text{O}}$ 向 $\text{N}_{\text{O}}-V_{\text{Zn}}$ 的转变过程, 为 ZnO 的 p 型掺杂提供了一条开创性的途径. 利用两种或以上的杂质元素进行共掺杂过程, 具有更多的组合与选择, 如施主-受主、受主-受主、等电子杂质-受主等^[142,143]. 共掺杂过程除了具有提升受主杂质并入量、增加稳定性以及浅化受主能级的作用外, 更重要的是使得受主能级变得更为丰富. 我们研究组提出利用 Li-N 双受主杂质, 获得了空穴导电较为稳定的 ZnO 薄膜, 并以此为基础实现了国际上第一个室温可持续工作的 ZnO 基 pn 同质结发光器件^[144,145]. 来自非故意掺杂引入的施主型杂质的补偿作用以及施主型原生点缺陷的自补偿作用, 是进一步阻碍空穴离化及提升电学性能稳定性的不利因素. 如前几节所述, 我们研究组通过对外延过程与环境的系统分析, 实现了对 ZnO 中非故意引入施主型杂质的有效抑制^[79]; 通过对外延过程中表面缺陷的微观动力学过程的调控, 制备出了高迁移率、低残余载流子浓度的 ZnO 薄膜, 为掺杂研究提供了可重复的实验基础^[105]; 同时, 我们通过对 ZnO 极性表面下缺陷与杂质的外延生长动力学过程进行分析, 首次提出利用非平衡电子抑制 p 型掺杂过程中的自补偿效应, 成功抑制了施主型缺陷的形成^[17], 以此为基础, 实现了稳定的氮掺杂 p 型 ZnO 薄膜, 在国际上首次获得了在室温下连续工作超过 300h 的 pn 同质结 LED 器件, 其光输出功率达到微瓦量级^[138]. 总之, 在掺杂过程中, 多种杂

质元素及原生点缺陷的参与会使材料内部引入丰富的杂质能级结构, 对不同受主能级的确定不仅是实现材料有效空穴导电的前提, 更是进一步研究寻找更宽带隙合金体系中较浅缺陷能级的基础. 因而, 无论是单一杂质掺杂还是共掺杂, 如何引入较浅的复合型缺陷能级是实现导电类型调控的关键. 不仅对 p 型掺杂重要, 对于在更宽带隙合金体系中的 n 型掺杂也同样重要.

总体上来说, 当前 ZnO 的 p 型掺杂研究在理论以及实验上已经比较充分, 目前也已经实现了较为稳定的空穴导电性能, 获得了近紫外的电致发光器件, 然而, 若要实现高性能的紫外激光器件, 则对空穴的浓度, 或者说 p 型电导率提出了更高要求. 此外, 更为重要的是, 在能带工程中随着带隙的增大, 相应受主 (施主) 离化能级进一步深化, 加之掺杂过程中自补偿效应变得更为显著, 使导电类型及电阻率的调控难度加剧, 进而阻碍了该材料体系在深紫外波段的应用. 一系列的难题也是其他类型宽禁带半导体材料共同面对的. 因此, 在宽带隙半导体掺杂的研究中, 针对特定缺陷的表征十分重要, 包括点缺陷的元素组成、成键与能级情况, 即通过针对缺陷物理的研究过程, 使得后续电学调控的技术参数调整具有精准的目标.

5 总结和展望

综上所述, II 族氧化物半导体具有较大的带隙调节范围, 可以覆盖紫外波段的大部分范围, 是实现半导体基深紫外光源的重要候选材料. 近二十年来, 以 ZnO 为代表的宽禁带 II 族氧化物半导体在材料生长、p 型掺杂、发光器件等方面的研究取得了一系列重要进展. 然而, 若要实现 ZnO 基的激光器件以及更短波长的深紫外发光器件, 则对材料的空穴电导率提出了更高要求. 受主 (施主) 能级深化以及自补偿效应极大地限制了材料电学性能的调节范围. 因此, 现阶段, 在结晶质量得到保证以及非故意引入杂质得到抑制的基础之上, 针对原生缺陷及掺杂元素的缺陷物理研究, 是实现寻找具有较浅离化能缺陷态及抑制自补偿的关键. 丰富的缺陷组合情况使得精准的缺陷表征手段成为必要, 因此, 开发能够识别、表征薄膜内部特定点缺陷的技术手段, 将为进一步的掺杂研究提供明确的方向. 同时, 针对复合型点缺陷的研究, 同样为解决离化

能高、自补偿效应严重等宽带隙半导体材料共同面临的难题提供了重要借鉴。

参考文献

- [1] Prakash V, Agarwal A, Mussada E K 2019 *Silicon* **11** 1617
- [2] Neubert M, Rudolph P 2001 *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **43** 119
- [3] Mullin J B 2004 *J. Cryst. Growth* **264** 578
- [4] Nakamura S 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 1139
- [5] Akasaki I 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 1119
- [6] Amano H 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 1133
- [7] Liang Y H, Towe E 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 011107
- [8] Walsh A, Zunger A 2017 *Nat. Mater.* **16** 964
- [9] Chen Y F, Ko H J, Hong S K, Yao T, Segawa Y 2000 *J. Cryst. Growth* **214** 87
- [10] Chen Y F, Ko H J, Hong S K, Yao T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 559
- [11] Fons P, Iwata K, Yamada A, Matsubara K, Niki S, Nakahara K, Tanabe T, Takasu H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1801
- [12] Fons P, Iwata K, Niki S, Yamada A, Matsubara K, Watanabe M 2000 *J. Cryst. Growth* **209** 532
- [13] Liu J S, Shan C X, Wang S P, Sun F, Yao B, Shen D Z 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 2861
- [14] Kato H, Miyamoto K, Sano M, Yao T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4562
- [15] Hong S K, Hanada T, Ko H J, Chen Y F, Yao T, Imai D, Araki K, Shinohara M, Saitoh K, Terauchi M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 115331
- [16] Park J S, Hong S K, Minegishi T, Park S H, In I H, Hanada T, Cho M W, Yao T, Lee J W, Lee J Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 201907
- [17] Xie X H, Li B H, Zhang Z Z, Wang S P, Shen D Z 2018 *Sci. Rep.* **8** 17020
- [18] Helbig R 1972 *J. Cryst. Growth* **15** 25
- [19] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, Jones R L, Litton C W, Cantwell G, Harsch W C 1998 *Solid State Commun.* **105** 399
- [20] Ohshima E, Ogino H, Niikura I, Maeda K, Sato M, Ito M, Fukuda T 2004 *J. Cryst. Growth* **260** 166
- [21] Maeda K, Sato M, Niikura I, Fukuda T 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** S49
- [22] Ehrentraut D, Maeda K, Kano M, Fujii K, Fukuda T 2011 *J. Cryst. Growth* **320** 18
- [23] Graubner S, Neumann C, Volbers N, Meyer B K, Blasing J, Krost A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 042103
- [24] Takamizu D, Nishimoto Y, Akasaka S, Yuji H, Tamura K, Nakahara K, Onuma T, Tanabe T, Takasu H, Kawasaki M, Chichibu S F 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 063502
- [25] Kato H, Sano M, Miyamoto K, Yao T 2003 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.* **42** L1002
- [26] Kato H, Sano M, Miyamoto K, Yao T 2003 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **42** 2241
- [27] Park S H, Minegishi T, Lee H J, Oh D C, Ko H J, Chang J H, Yao T 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 053520
- [28] Tsukazaki A, Akasaka S, Nakahara K, Ohno Y, Ohno H, Maryenko D, Ohtomo A, Kawasaki M 2010 *Nat. Mater.* **9** 889
- [29] Nakahara K, Akasaka S, Yuji H, Tamura K, Fujii T, Nishimoto Y, Takamizu D, Sasaki A, Tanabe T, Takasu H, Amaike H, Onuma T, Chichibu S F, Tsukazaki A, Ohtomo A, Kawasaki M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 013501
- [30] Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Shiroki R, Tamura K, Yasuda T, Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1237
- [31] Choopun S, Vispute R D, Yang W, Sharma R P, Venkatesan T, Shen H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1529
- [32] Sharma A K, Narayan J, Muth J F, Teng C W, Jin C, Kvit A, Kolbas R M, Holland O W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3327
- [33] Teng C W, Muth J F, Ozgur U, Bergmann M J, Everitt H O, Sharma A K, Jin C, Narayan J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 979
- [34] Coli G, Bajaj K K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2861
- [35] Ohtomo A, Shiroki R, Ohkubo I, Koinuma H, Kawasaki M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 4088
- [36] Vashaei Z, Minegishi T, Suzuki H, Hanada T, Cho M W, Yao T, Setiawan A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 054911
- [37] Tanaka H, Fujita S, Fujita S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 192911
- [38] Zheng Q H, Huang F, Ding K, Huang J, Chen D G, Zhan Z B, Lin Z 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 221112
- [39] Wang L K, Ju Z G, Zhang J Y, Zheng J, Shen D Z, Yao B, Zhao D X, Zhang Z Z, Li B H, Shan C X 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 131113
- [40] Xie X H, Zhang Z Z, Li B H, Wang S P, Jiang M M, Shan C X, Zhao D X, Chen H Y, Shen D Z 2014 *Opt. Express* **22** 246
- [41] Ju Z G, Shan C X, Yang C L, Zhang J Y, Yao B, Zhao D X, Shen D Z, Fan X W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 101902
- [42] Ju Z G, Shan C X, Jiang D Y, Zhang J Y, Yao B, Zhao D X, Shen D Z, Fan X W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 173505
- [43] Kaneko K, Onuma T, Tsumura K, Uchida T, Jinno R, Yamaguchi T, Honda T, Fujita S 2016 *Appl. Phys. Express* **9** 111102
- [44] Onuma T, Ono M, Ishii K, Kaneko K, Yamaguchi T, Fujita S, Honda T 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 061903
- [45] Kaneko K, Tsumura K, Ishii K, Onuma T, Honda T, Fujita S 2018 *J. Electron. Mater.* **47** 4356
- [46] Wen M C, Lu S A, Chang L, Chou M M C, Ploog K H 2017 *J. Cryst. Growth* **477** 169
- [47] Ryu Y R, Lee T S, Lubguban J A, Corman A B, White H W, Leem J H, Han M S, Park Y S, Youn C J, Kim W J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 052103
- [48] Kim W J, Leem J H, Han M S, Ryu Y R, Lee T S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 096104
- [49] Su L X, Zhu Y, Chen M M, Zhang Q L, Su Y Q, Ji X, Wu T Z, Gui X C, Xiang R, Tang Z K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 072104
- [50] Jeong T S, Han M S, Kim J H, Bae S J, Youn C J 2007 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **40** 370
- [51] Chen M M, Xiang R, Su L X, Zhang Q L, Cao J S, Zhu Y, Gui X C, Wu T Z, Tang Z K 2012 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **45** 455101
- [52] Ye D Q, Mei Z X, Liang H L, Liu Y L, Azarov A, Kuznetsov A, Du X L 2014 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **47** 175102
- [53] Park S H, Ahn D 2014 *Physica B* **441** 12
- [54] Su L X, Zhu Y, Zhang Q L, Chen M M, Wu T Z, Gui X C, Pan B C, Xiang R, Tang Z K 2013 *Appl. Surf. Sci.* **274** 341
- [55] Yong D Y, He H Y, Su L X, Zhu Y, Tang Z K, Pan B C 2014 *J. Alloys Compd.* **608** 197
- [56] Ding K, Ullah M B, Avrutin V, Ozgur U, Morkoc H 2017

- Appl. Phys. Lett.* **111** 182101
- [57] Gorczyca I, Teisseyre H, Suski T, Christensen N E, Svane A 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 215704
- [58] Toporkov M, Demchenko D O, Zolnai Z, Volk J, Avrutin V, Morkoc H, Ozgur U 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 095311
- [59] Toporkov M, Avrutin V, Okur S, Izyumskaya N, Demchenko D, Volk J, Smith D J, Morkoc H, Ozgur U 2014 *J. Cryst. Growth* **402** 60
- [60] Yang C, Li X M, Gao X D, Cao X, Yang R, Li Y Z 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 978
- [61] Toporkov M, Ullah M B, Demchenko D O, Avrutin V, Morkoc H, Ozgur U 2017 *J. Cryst. Growth* **467** 145
- [62] Ullah M B, Avrutin V, Nakagawara T, Hafiz S, Altuntas I, Ozgur U, Morkoc H 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 185704
- [63] Roessler D M, Walker W C 1967 *Phys. Rev.* **159** 733
- [64] Cordero B, Gomez V, Platero-Prats A E, Reves M, Echeverria J, Cremades E, Barragan F, Alvarez S 2008 *Dalton Trans.* **21** 2832
- [65] Ashrafi A, Jagadish C 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 071101
- [66] Zhu Y, Chen M M, Su L X, Su Y Q, Ji X, Gui X C, Tang Z K 2014 *J. Alloys Compd.* **616** 505
- [67] Chen M M, Zhu Y, Su L X, Zhang Q L, Chen A Q, Ji X, Xiang R, Gui X C, Wu T Z, Pan B C, Tang Z K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 202103
- [68] Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Kresse G, Janotti A, Van de Walle C G 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 253
- [69] Kohan A F, Ceder G, Morgan D, Van de Walle C G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15019
- [70] Sokol A A, French S A, Bromley S T, Catlow C R A, van Dam H J J, Sherwood P 2007 *Faraday Discuss.* **134** 267
- [71] Lyons J L, Janotti A, Van de Walle C G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 252105
- [72] Wang L G, Zunger A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 256401
- [73] Duan X M, Stampfl C, Bilek M M M, McKenzie D R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235208
- [74] Urban D F, Korner W, Elsasser C 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075140
- [75] Puchala B, Morgan D 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195207
- [76] Limpijumnong S, Zhang S B, Wei S H, Park C H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 155504
- [77] Li J, Wei S H, Li S S, Xia J B 2006 *Phys. Rev. B* **74** 081201
- [78] Gai Y Q, Li J B, Li S S, Xia J B, Yan Y F, Wei S H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 153201
- [79] Xie X H, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z 2018 *AIP Adv.* **8** 035115
- [80] Lautenschlaeger S, Sann J, Volbers N, Meyer B K, Hoffmann A, Haboeck U, Wagner M R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 144108
- [81] Akasaka S, Nakahara K, Yuji H, Tsukazaki A, Ohtomo A, Kawasaki M 2011 *Appl. Phys. Express* **4** 035701
- [82] Kozuka Y, Tsukazaki A, Kawasaki M 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 011303
- [83] Akasaka S, Tsukazaki A, Nakahara K, Ohtomo A, Kawasaki M 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 080215
- [84] Oba F, Choi M, Togo A, Tanaka I 2011 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12** 034302
- [85] Ellmer K, Bikowski A 2016 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **49** 413002
- [86] McCluskey M D, Jokela S J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 071101
- [87] Janotti A, Van de Walle C G 2009 *Rep. Prog. Phys.* **72** 126501
- [88] Janotti A, Van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [89] Oba F, Togo A, Tanaka I, Paier J, Kresse G 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245202
- [90] Oba F, Nishitani S R, Isotani S, Adachi H, Tanaka I 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 824
- [91] Borseth T M, Svensson B G, Kuznetsov A Y, Klason P, Zhao Q X, Willander M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262112
- [92] Look D C, Leedy K D, Vines L, Svensson B G, Zubiaga A, Tuomisto F, Doust D R, Brillson L J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 115202
- [93] Vidya R, Ravindran P, Fjellvag H, Svensson B G, Monakhov E, Ganchenkova M, Nieminen R M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 045206
- [94] Ton-That C, Weston L, Phillips M R 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115205
- [95] Alkauskas A, Pasquarello A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125206
- [96] Knutsen K E, Galeckas A, Zubiaga A, Tuomisto F, Farlow G C, Svensson B G, Kuznetsov A Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 121203
- [97] Can M M, Shah S I, Doty M F, Haughn C R, Firat T 2012 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **45** 195104
- [98] Kim D H, Lee G W, Kim Y C 2012 *Solid State Commun.* **152** 1711
- [99] Travlos A, Boukos N, Chandrinou C, Kwack H S, Dang L S 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 104307
- [100] Selim F A, Weber M H, Solodovnikov D, Lynn K G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 085502
- [101] Erhart P, Albe K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 201918
- [102] Vlasenko L S, Watkins G D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035203
- [103] Liu H Y, Izyumskaya N, Avrutin V 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 033706
- [104] Liu L, Xu J L, Wang D D, Jiang M M, Wang S P, Li B H, Zhang Z Z, Zhao D X, Shan C X, Yao B, Shen D Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 215501
- [105] Xie X H, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z 2017 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **50** 325304
- [106] Sanyal D, Roy T K, Chakrabarti M, Dechoudhury S, Bhowmick D, Chakrabarti A 2008 *J. Phys.-Condes. Matter* **20** 045217
- [107] Ono R, Togimitsu T, Sato W 2015 *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **303** 1223
- [108] Khan E H, Weber M H, McCluskey M D 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 017401
- [109] Makkonen I, Korhonen E, Prozheeva V, Tuomisto F 2016 *J. Phys.-Condes. Matter* **28** 224002
- [110] Chakrabarti M, Jana D, Sanyal D 2013 *Vacuum* **87** 16
- [111] Sarkar A, Chakrabarti M, Ray S K, Bhowmick D, Sanyal D 2011 *J. Phys.-Condes. Matter* **23** 155801
- [112] Zubiaga A, Garcia J A, Plazaola F, Tuomisto F, Zuniga-Perez J, Munoz-Sanjose V 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205305
- [113] Chen Z Q, Betsuyaku K, Kawasuso A 2008 *Phys. Rev. B* **77** 113204
- [114] Erdem E 2017 *Nanoscale* **9** 10983
- [115] Lambrecht W R L, Boonchun A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 195207
- [116] Parashar S K S, Murty B S, Repp S, Weber S, Erdem E 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 113712
- [117] Vlasenko L S 2010 *Appl. Magn. Reson.* **39** 103
- [118] Vlasenko L S 2009 *Physica B* **404** 4774
- [119] Zheng H, Weismann A, Berndt R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 226101
- [120] Xu H, Dong L, Shi X Q, Van Hove M A, Ho W K, Lin N, Wu H S, Tong S Y 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235403
- [121] Stavale F, Nilius N, Freund H J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4**

- 3972
- [122] Dulub O, Boatner L A, Diebold U 2002 *Surf. Sci.* **519** 201
- [123] Zubiaga A, Garcia J A, Plazaola F, Tuomisto F, Saarinen K, Zuniga Perez J, Munoz-Sanjose V 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 053516
- [124] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943
- [125] Dong Y F, Tuomisto F, Svensson B G, Kuznetsov A Y, Brillson L J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 081201
- [126] Reshchikov M A 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 012010
- [127] Zhu L C, Lockrey M, Phillips M R, Cuong T T 2018 *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.* **215** 1800389
- [128] Wu X L, Siu G G, Fu C L, Ong H C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2285
- [129] Liu X Y, Shan C X, Zhu H, Li B H, Jiang M M, Yu S F, Shen D Z 2015 *Sci. Rep.* **5** 13641
- [130] Zhu H, Shan C X, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z, Choy K L 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 2848
- [131] McCluskey M D, Corolewski C D, Lv J P, Tarun M C, Teklemichael S T, Walter E D, Norton M G, Harrison K W, Ha S 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 112802
- [132] Fan J C, Sreekanth K M, Xie Z, Chang S L, Rao K V 2013 *Prog. Mater. Sci.* **58** 874
- [133] Reynolds J G, Reynolds C L 2014 *Adv. Condens. Matter Phys.* **2014** 457058
- [134] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani M, Makino T, Sumiya M, Ohtani K, Chichibu S F, Fuke S, Segawa Y, Ohno H, Koinuma H, Kawasaki M 2005 *Nat. Mater.* **4** 42
- [135] Jiao S J, Zhang Z Z, Lu Y M, Shen D Z, Yao B, Zhang J Y, Li B H, Zhao D X, Fan X W, Tang Z K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 031911
- [136] Chu S, Olmedo M, Yang Z, Kong J Y, Liu J L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 181106
- [137] Chu S, Wang G P, Zhou W H, Lin Y Q, Chernyak L, Zhao J Z, Kong J Y, Li L, Ren J J, Liu J L 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 506
- [138] Xie X H, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z 2018 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **51** 225104
- [139] Stehr J E, Wang X J, Filippov S, Pearton S J, Ivanov I G, Chen W M, Buyanova I A 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 103509
- [140] Yong D Y, He H Y, Tang Z K, Wei S H, Pan B C 2015 *Phys. Rev. B* **92** 235207
- [141] Chavillon B, Cario L, Renaud A, Tessier F, Chevire F, Boujtita M, Pellegrin Y, Blart E, Smeigh A 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 464
- [142] Ye Z Z, He H P, Jiang L 2018 *Nano Energy* **52** 527
- [143] Chen A Q, Zhu H, Wu Y Y, Chen M M, Zhu Y, Gui X C, Tang Z K 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3696
- [144] Sun F, Shan C X, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z, Zhang Z Y, Fan D 2011 *Opt. Lett.* **36** 499
- [145] Liu J S, Shan C X, Shen H, Li B H, Zhang Z Z, Liu L, Zhang L G, Shen D Z 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 011106

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

Point defects: key issues for II-oxides wide-bandgap semiconductors development*

Xie Xiu-Hua¹⁾ Li Bing-Hui¹⁾ Zhang Zhen-Zhong¹⁾ Liu Lei¹⁾Liu Ke-Wei¹⁾ Shan Chong-Xin²⁾ Shen De-Zhen^{1)†}¹⁾ (State Key Laboratory of Luinescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese

Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

²⁾ (Zhengzhou University, School of Physics and Engineering, Zhengzhou 450001, China)

(Received 8 July 2019; revised manuscript received 6 August 2019)

Abstract

II-oxides wide-bandgap semiconductor, including the beryllium oxide (BeO), magnesium oxide (MgO), zinc oxide (ZnO), have large exciton binding energy (ZnO 60 meV, MgO 80 meV), high optical gain (ZnO 300 cm⁻¹) and wide tunable band gap (3.37 eV ZnO, MgO 7.8 eV, BeO 10.6 eV), which are the advantages of achieving low-threshold laser devices in the ultraviolet wavelength. It is also one of the important candidates to replace the traditional gas arc lamp (such as mercury lamp, deuterium lamp, excimer lamp, xenon lamp etc.) as the source of deep ultraviolet and even vacuum ultraviolet. Although, during the past decades, the ZnO-based pn homojunction devices have made great progress in the near-UV electroluminescence, but as the band gap broadens, the acceptor (or donor) ionization energy becomes higher (On the order of hundreds meV), which causing the room temperature equivalent thermal energy (26 meV) cannot make the impurities ionizing effectively. In addition, the self-compensation effect in the doping process further weakens the carrier yield. These above drawbacks have become the bottleneck that hinders II-oxides wide-bandgap semiconductor from achieving ultraviolet laser devices and expanding to shorter wavelengths, and are also a common problem faced by other wide-bandgap semiconductor materials. The regulation of the electrical and luminescent properties of materials often depends on the control of critical defect states. The rich point defects and their combination types make the II-oxides wide-bandgap semiconductors an important platform for studying defect physics. For the identification and characterization of specific point defects, it is expected to discover and further construct shallower defect states, which will provide a basis for the regulation of electrical performance. In this paper, recent research results of II-oxides wide-bandgap semiconductors will be described from three aspects: high-quality epitaxial growth, impurity and point defects, p-type doping and ultraviolet electroluminescence. Through the overview of related research works, II-oxides wide-bandgap semiconductors are clarified as deep ultraviolet light sources materials. Meanwhile, indicates that the key to the regulation of electrical performance in the future lies in the regulation of point defects.

Keywords: wide-bandgap, point defects, doping, ionization energy**PACS:** 78.40.Fy, 33.20.Lg, 85.40.Ry, 05.70.Np**DOI:** 10.7498/aps.68.20191043

* Project supported by the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Project of China (Grant No. 11727902) and the Excellent Young Scientists Fund of Jilin Province, China (Grant No. 20190103042JH).

† Corresponding author. E-mail: shendz@ciomp.ac.cn

金属-氧化物-半导体硅发光器件在集成电路中的应用前景

张宁 徐开凯 陈彦旭 朱坤峰 赵建明 于奇

Application prospect of metal-oxide-semiconductor silicon light emitting devices in integrated circuits

Zhang Ning Xu Kai-Kai Chen Yan-Xu Zhu Kun-Feng Zhao Jian-Ming Yu Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 167803 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191004>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯-硅基混合光子集成电路

Graphene-silicon hybrid photonic integrated circuits

物理学报. 2017, 66(21): 217802 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217802>

绝缘体上硅金属氧化物半导体场效应晶体管中辐射导致的寄生效应研究

Radiation induced parasitic effect in silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

物理学报. 2018, 67(21): 216102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181372>

0.18 μm 部分耗尽绝缘体上硅互补金属氧化物半导体电路单粒子瞬态特性研究

Single event transients in a 0.18 μm partially-depleted silicon-on-insulator complementary metal oxide semiconductor circuit

物理学报. 2015, 64(13): 136102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.136102>

电离辐射环境下的部分耗尽绝缘体上硅n型金属氧化物半导体场效应晶体管可靠性研究

Reliability of partially-depleted silicon-on-insulator n-channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistor under the ionizing radiation environment

物理学报. 2015, 64(8): 086101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.086101>

总剂量效应致0.13 μm 部分耗尽绝缘体上硅N型金属氧化物半导体场效应晶体管热载流子增强效应

Enhanced channel hot carrier effect of 0.13 μm silicon-on-insulator N metal-oxide-semiconductor field-effect transistor induced by total ionizing dose effect

物理学报. 2016, 65(9): 096104 <https://doi.org/10.7498/aps.65.096104>

硅基光源的研究进展

Research progress of silicon light source

物理学报. 2015, 64(20): 204208 <https://doi.org/10.7498/aps.64.204208>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

金属-氧化物-半导体硅发光器件在集成电路中的应用前景*

张宁¹⁾ 徐开凯^{1)†} 陈彦旭¹⁾ 朱坤峰²⁾ 赵建明¹⁾ 于奇¹⁾

1) (电子科技大学, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

2) (中国电子科技集团公司, 模拟集成电路国家级重点实验室, 重庆 400060)

(2019 年 6 月 30 日收到; 2019 年 8 月 15 日收到修改稿)

集成硅光电子学的目的之一就是为大众市场创造应用广泛、成本低廉的光子互连工具. 随着摩尔定律逼近理论极限, 集成芯片的金属互连越来越跟不上芯片体积微型化、频率高速化和功耗分配精益化的需求. 本文基于硅基发光器件的发展历程, 详细论证了金属-氧化物-半导体结构硅发光器件在未来集成电路中的合理应用, 提出了全硅光电集成电路在理论和工艺上的可行性. 这种电路突破了传统芯片电互连码之间串扰的瓶颈, 改善之后的互连速度理论可达光速, 有望成为新一代集成芯片的主流.

关键词: 硅光电子学, 光互连, 光源**PACS:** 78.60.Fi, 73.61.Ey**DOI:** 10.7498/aps.68.20191004

1 引言

随着硅基微电子技术的成熟, 人们步入了由电子革命主导的信息时代. 硅工业的发展遵循着著名的摩尔定律, 该定律指出集成电路芯片中晶体管的数量每 18 个月翻一番. 然而在过去的十年里, 摩尔定律有了衰落的迹象^[1]. 随着芯片集成度极限的逐渐逼近, 传统的金属互连因为其材料固有特性引起的互连延迟也越来越不可忽视, 人们急需一种新的结构来解决这个问题. 从大规模商业应用和技术发展来看, 基于光子元器件和光子集成技术的光通信经历了从国家级骨干网、光纤到户、设备间和板级光纤互连直至模块级光互连的长期演进之路. 随着超高速、超宽带、低功耗等通信发展要求的不断提升, 光电融合一体化信息网络成为重大的技术发展趋势, 核心技术的发展开始聚焦于芯片级的光

电集成, 这也为集成电路片上互连指明了新的途径.

硅材料是微电子学中使用最为广泛的材料之一, 也是光子集成、单片光电子集成中最具研究意义与研究前景的首选材料^[2,3]. 硅基单片光电子互连系统具有传输速率快、抗干扰能力强、与现有的标准微电子工艺兼容等优点, 将成为解决目前高速集成电路信息互连速率与功耗问题的最佳途径. Soref 和 Bennett^[4] 提出了最早的硅基光电调制器件, 采用的 PIN 结构能够减小器件的损耗, 波导结构为单模脊形波导, 器件的掺杂浓度比较高, 器件的工作电流大, 但器件工作速度仅仅达到 MHz 量级. Snyman 等^[5] 提出了一种与互补金属氧化物半导体 (CMOS) 兼容的 Si 发光器件结构, 这种 Si 光源在 CMOS 集成电路的微光子系统和微光机电系统 (MOEMS) 中具有潜在的应用前景. 2017 年, Xu 等^[6] 使用成熟的标准 CMOS 工艺制作出硅基发光二极管 (Si-LED), 此器件的产量、可靠性、价

* 国家自然科学基金 (批准号: 61674001, 61704019) 和重庆市重点协作基金 (批准号: 180482) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kaikaix@uestc.edu.cn

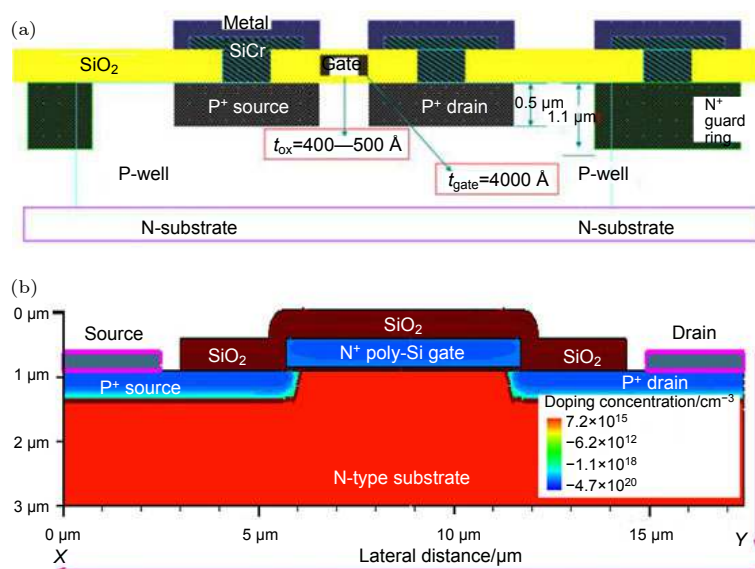


图 1 (a) Snyman 和 Bennett^[4] 提出的器件结构图; (b) Xu 等^[6] 使用 CMOS 技术制作的 Si-LED 结构图

Fig. 1. (a) The device structure diagram proposed by Snyman and Bennett^[4]; (b) the Si-LED structure diagram produced by Xu et al^[6], using CMOS technology.

格与集成在同一芯片的其他 Si 设备相同, 并且在标准 IC 技术中可用于 GHz 频段的传感应用 (器件结构见图 1)。

2 硅基光电集成

硅基光电集成最早是由 Soref 和 Bennett^[4] 在 1985 年提出的, 并建议使用硅作为光学器件的材料。在过去的 30 年里, 研究者已经在硅基光波导、光开关、调制器和探测器^[7-10] 等方面取得了一系列振奋人心的突破。但是由于硅是间接带隙半导体, 光子发射中有声子参与, 发光效率较低, 硅光源的相关研究仍存在很多问题需要解决。

为了满足硅基光电集成的需要, 硅基光源必须与标准 CMOS 工艺兼容, 并且要有低的工作电压和高的发光效率, 器件性能也应足够稳定。最近, 研究者都在努力提高硅基光发射的效率, 例如使用多孔纳米硅结构, 制作与硅衬底兼容的 III-V 族混合集成激光器^[11] 和稀土离子掺杂材料^[12] 的发光器件 (见图 2)。虽然各个方向的研究均取得了良好的成果, 但也存在着一些问题。

对硅光发射的研究是从多孔硅开始的。1990 年, Canham^[13] 发现了多孔硅在室温下强烈的光致发光。然而, 由于多孔硅发光不稳定、力学性能差以及主流硅集成电路技术的不兼容性, 研究人员转向了氧化硅纳米晶^[14]。2000 年, Pavese 等^[15] 对纳

米硅的光学增益进行了报道, 这被视为硅激光器领域的一个重大突破。自在硅衬底上成功生长了高质量锗^[16] 以来, 硅锗激光器已在近 10 年的时间里获得了丰硕的成果。通过引入拉伸应变和高浓度掺杂, 可以控制锗的能带结构, 增强直接带隙的光发射。2012 年, 麻省理工学院的研究人员报道了室温下通过光电泵浦实现的硅锗激光器^[17]。此外, Ge 量子点和应变补偿 Ge/SiGe 多量子阱的研究也取得了很大进展^[18]。

但体硅器件、III-V 族混合集成激光器和稀土离子掺杂等硅基光源都仍存在着与硅片晶格失配、与标准 CMOS 工艺不兼容或成本过高的问题。硅光源是利用硅 PN 结耗尽区雪崩倍增现象实现电致发光的光源。这种光源结构简单, 制作过程与现有的集成电路技术兼容, 避免了更换生产线, 减少了生产光电集成电路的成本, 是做全硅光电集成电路最好的选择。目前, 这种硅光源主要有三种结构: 单 PN 结硅光源、双极结型晶体管 (bipolar junction transistor, BJT) 结构硅光源和 MOS 结构硅光源^[19-21] (三种结构硅光源如图 3)。

3 MOS 硅发光器件与电光调制

迄今为止, 只有当反向偏置 PN 结耗尽区近似为微等离子区时, 才能通过自由载流子等离子体色散效应来实现硅中的高速光电调制^[22]。硅中的热

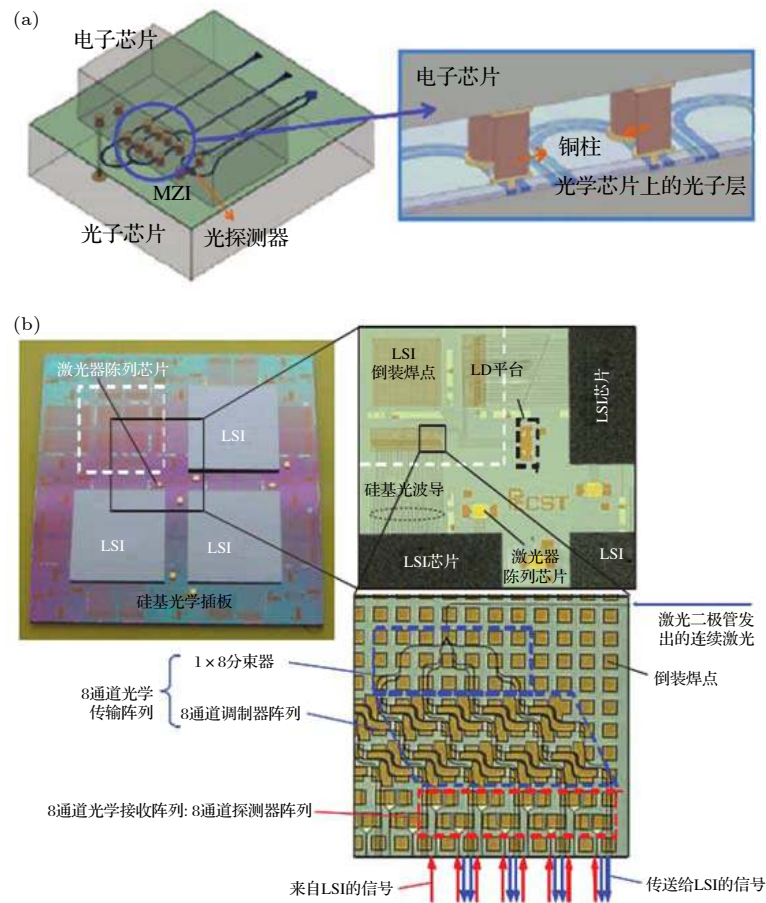


图 2 利用 III-V 族混合集成激光器制作的两种光电互连结构的集成芯片

Fig. 2. Integrated chip of two photoelectric interconnection structures made by a III - V hybrid integrated laser.

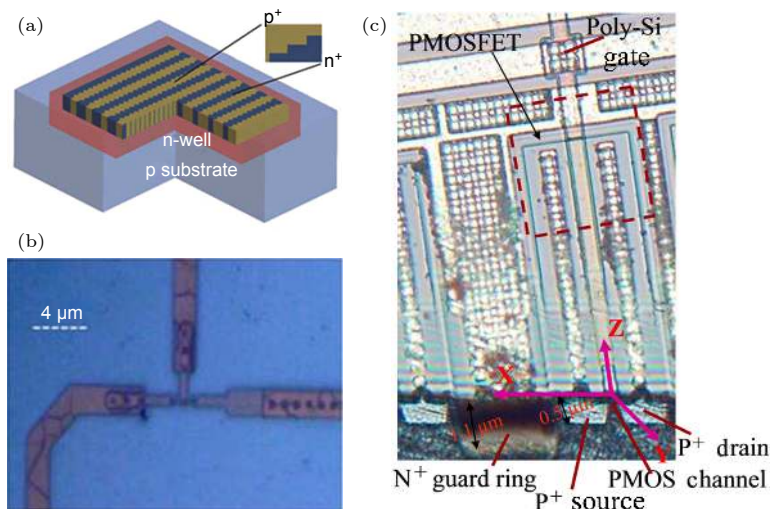

 图 3 (a) 单 PN 结硅光源; (b) BJT 结构硅光源; (c) MOS 结构硅光源^[19-21]

 Fig. 3. (a) Single PN junction silicon source; (b) BJT structure silicon source; (c) MOS structure silicon source^[19-21].

载流子发光主要依赖于间接复合过程, 其中载流子的能量和动量都转移到发射光子上, 形成宽带反向偏置 PN 结发射光谱^[23]. 单 PN 结硅光源是利用 PN 结发光制作的光源, 后来研究人员对这种结构

简单的器件做了很多优化改进. 例如 Snyman 等^[24]从硅光源发光机理出发, 采用不同的思路来提高其量子效率和单位面积发光强度, 他们提出的 P+NN+结构源具有非常宽的光谱范围, 波长在

600 nm 到 800 nm 之间. 但 PN 结硅光源的问题在于发光强度偏弱, 电极对光源的控制不稳定. 2011 年, Wang 等^[25]提出了一个使用标准 0.35 μm 互补金属氧化物半导体技术三端硅基发光装置. 标准互补金属氧化物半导体技术中器件第三端 (栅极) 对输出光强有明显影响, 所以在相同条件下 MOS 结构的光强更强且光源控制更加精准.

2012 年至今, 我们团队对硅光源进行了深入的研究, 特别是对类 MOS 结构的研究. 我们研究了用于光密度调制的三端硅-PMOSFET LED, 基于韧致辐射的概念和基本原理, 对三端硅-PMOSFET LED 用于光强度调制进行了详细的讨论^[26].

硅发光器件的理论功率转换效率由 (1) 式给出^[27]:

$$\eta_{\text{POWER,VIS}} = \frac{A\sqrt{\sqrt{V_{\text{BD}}} - \sqrt{V_{\text{THR}}}}}{V_{\text{BD}} + V_{\text{SERIES}}}, \quad (1)$$

其中 V_{SERIES} 是器件的欧姆串联电阻上的电压降, V_{BD} 是 p-n 结的击穿电压, 而 $V_{\text{BD}} = V_{\text{THR}}$ 的截止是发光的阈值. 理论上计算出的最佳功率转换效率在 10^{-7} 量级.

在 N-MOSFET 中, 通过改变负栅电压引起通

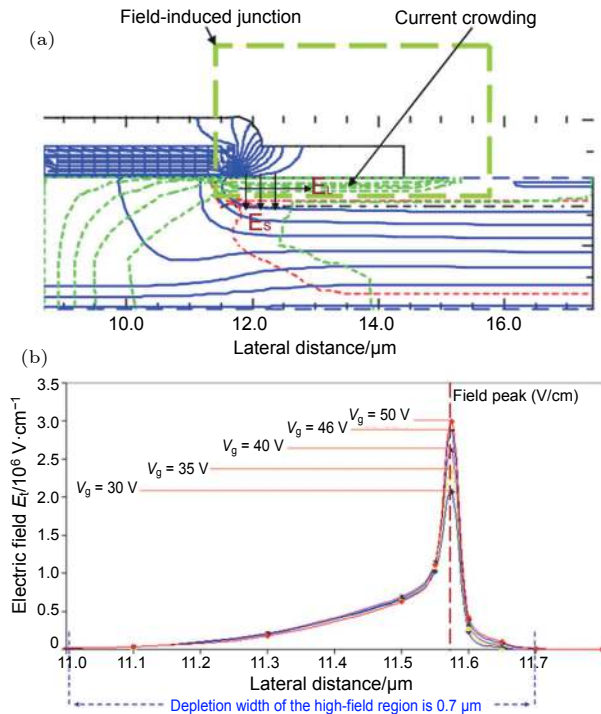


图 4 PMOSFET Si 发光器件在三端门控模式下的电特性^[26]

Fig. 4. Simulated electric characteristics of the PMOSFET Si light emitting device in the three-terminal gated mode^[26].

道表面空穴积累载流子密度的调制来调节光强; 而在 P-MOSFET 中, 栅极电压正向偏置使栅极下方 P+源/漏区形成反转层, 从而在“P+源/漏”附近形成一个如图 4 所示的 N++P+连接, 我们称之为场诱导结, 使电流聚集在重叠区域附近. 这种电流聚集实现了光强增强, 加上附加的最大电场相关的热孔注入, 使得三端硅-PMOSFET LED 比双端器件具有更高的发光效率.

除了通过改变绝缘栅电位 V_g 来调节光强之外, Si-PMOSFET LED 的一个关键特性是能够使用现有的 CMOS 技术制造出与微电子器件集成在一块芯片上的 LED (见图 5). 因为它的设计灵活性, 低生产成本, 以及与其他组件 (如波导和光探测器) 的整体集成, 这种 MOS 发光器件成为了光电集成电路最好的选择之一. 光学互连也可以克服许多传统电气解决方案无法解决的瓶颈. 随后, 我们研究了 Si-PMOSFET LED 在雪崩光发射模式下的电光调制过程^[28].

在硅栅控制二极管 LED 中, 速度受金属氧化物半导体 (MOS) 电容器放电时间的限制, 而不是受自然载流子寿命的限制. MOS 电容的高频特性由两个分量 (即氧化电容 C_{ox} , 与硅耗尽区基板电容串联) 决定. 然后给出单位面积上最小的 MOS 电容^[28]:

$$\frac{1}{C_{\text{min}}} = \frac{1}{C_{\text{ox}}} + \sqrt{\frac{4kT \ln(N_d/n_i)}{\epsilon_{\text{Si}} q^2 N_d}}, \quad (2)$$

求得 C_{min} 大约为 10^{-8} F/cm². 另一方面, 热载流子寿命由 (2) 式给出^[29]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{th}}} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3)$$

其中 L 为量子阱宽度, T 为载体的有效温度, m^* 为载体的有效质量, E 强烈依赖于局部电场. 在源漏与栅极的重叠区有最大的电场, 发光恰好发生在此处, 热载流子的影响不可忽视. 如果将动态串联电阻考虑在内, 会发现硅栅控二极管 LED 在理论上具有几百 GHz 的固有频率特性. 单位功率增益频率为

$$f_T = \frac{g_m}{2\pi C_{\text{ov}} l_{\text{ov}} W}, \quad (4)$$

g_m 为源漏到衬底结的本征跨导, l_{ov} 为源漏与栅极重合区域长度. 器件沟道宽度 W 为 175.5 μm , f_T 约为 20 GHz, 所以最大调制频率如下:

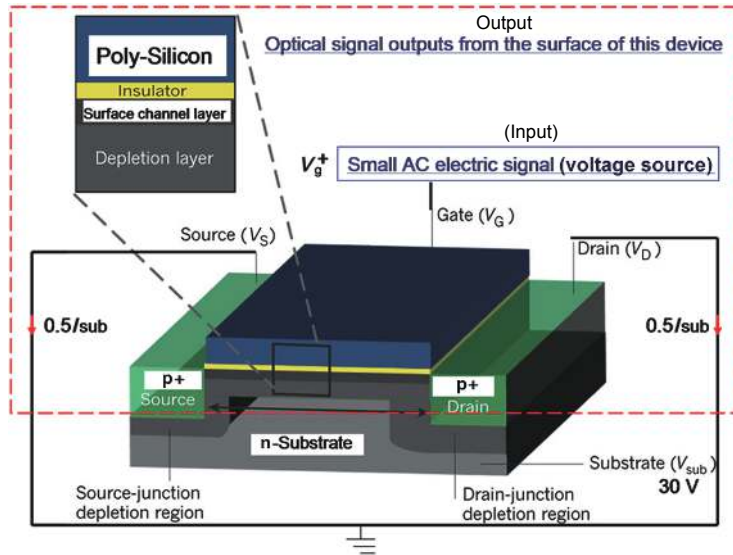


图 5 三端硅-PMOSFET LED 的 3D 结构图 [26]

Fig. 5. 3D structure of three-terminal silicon-PMOSFET LED [26].

$$f_{\max} = \sqrt{\frac{f_T}{8\pi R_{\text{gate}} C_{\text{mos}}}}, \quad (5)$$

式中 R_{gate} 约为 0.35Ω , CMOS 最大为 $C_{\text{ox}} \times L \times W$, 最小为 $C_{\text{min}} \times L \times W$, 所以理论上 $f_{\max}$ 范围在 50—90 GHz. 又因为 3-dB 截止频率略小于最大调制频率, 所以可以认为此器件有几十 GHz 的工作频率.

现在 MOS 结构发光器件在前期高发光效率硅光源结构研究的基础上, 从 MOS 电容结构两侧积累电荷量大小入手、以缩短 MOS 电容的充放电时间为主要目标, 开展外加电场对硅光源电光调制速度提升研究. 提出与标准 CMOS 工艺兼容的 MOS 型场致硅基电光调制器件结构, 优化 MOS 电容结构两侧扩散区载流子浓度的分布, 降低在此区域的光损耗, 使 MOS 电容充放电过程逐渐向瞬态逼近, 载流子穿越耗尽区的时间在强电场的作用下进一步降低, 从而大大提高了调制效率、提升了调制速度, 有望从根本上解决硅基电光调制受硅材料自身特性限制的瓶颈, 为真正实现多端口可控硅电光调制, 高速响应、集成化发射光源提供有力支撑, 为未来集成光子集成器件发展带来新一轮技术变革.

4 结论与展望

从集成电路的发展历程来看, 现代信息处理中传统的金属互连已经无法满足处理器之间庞大数

据吞吐量的需要. 近年来为了提高带宽进一步降低功耗, 硅光子学得到了深入的研究. 尽管基于硅的光调制检测技术和利用 CMOS 技术实现的低成本硅光电子集成器件取得了快速的进展, 但如何在大规模硅上实现高效可靠的硅光电子发射器件的整体集成仍然是一个科学难题 [5], 而 MOS 硅发光器件的提出使得全硅集成电路成为了可能. MOS 结构硅发光器件在集成电路方面有着非常广阔的应用前景, 在可预见的将来, 全硅光电集成电路将成为新一代电子革命的核心.

参考文献

- [1] Zhang Z, Xu K, Yuan J, Wang Y, Ogudo A, Viana C, Polleux J, Yu Q, Snyman L, Wang Y, Hu R 2016 *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **18** 737
- [2] Huang B, Zhang X, Wang W, Dong Z, Guan N, Zhang Z, Chen H 2011 *Opt. Commun.* **284** 3924
- [3] Heidrich H, Kaiser R, Albrecht P, Fidorra S, Hamacher M, Rehbein W 2001 *Appl. Phys. B* **73** 581
- [4] Soref R A, Bennett B R 1987 *Inte. Soc. Opt. Photon.* **704** 32
- [5] Xu K, Snyman L, Aharoni H 2017 *Opt. Mater.* **69** 274
- [6] Xu K, Ogudo K, Snyman L 2017 *Adv. Mater.: Rapid Commun.* **11** 16
- [7] Lee K K, Lim D R, Luan H C, Agarwal A, Foresi J, Kimerling L C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1617
- [8] Vlasov Y, Green W M J, Xia F 2008 *Nature Photon.* **2** 242
- [9] Brimont A, Thomson D J, Gardes F Y, Fedeli J M, Reed G T, Martí J, Sanchis P 2012 *Opt. Lett.* **37** 3504
- [10] Jutzi M, Berroth M, Wohl G, Oehme M, Kasper E 2005 *IEEE Photon. Technol. Lett.* **17** 1510
- [11] Chen S, Li W, Wu J 2016 *Nature Photon.* **10** 307
- [12] Henderson-Sapir O, Jackson S D, Ottaway D J 2016 *Opt. Lett.* **41** 1676

- [13] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [14] Hirschman K D, Tsybeskov L, Duttagupta S P 1996 *Nature* **384** 338
- [15] Pavesi L, Dal Negro L, Mazzoleni C, Franzo G, Priolo D F 2000 *Nature* **408** 440
- [16] Luan H C, Lim D R, Lee K K 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2909
- [17] Camacho-Aguilera R E, Cai Y, Patel N, Bessette J T, Romagnoli M, Kimerling L C, Michel J 2012 *Opt. Express* **20** 11316
- [18] Liu Z, Hu W, Li C, Li Y, Xue C, Li C, Wang Q 2012 *Opt. Express* **20** 22327
- [19] Dutta S, Huetting R J E, Annema A, Qi L, Nanver L K, Schmitz J 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 114
- [20] Snyman L, Du Plessis M, Aharoni H 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 24
- [21] Xu K, Ogudo A, Polleux J, Viana C, Ma Z, Li Z, Yu Q, Li G, Snyman L 2016 *Leukos* **12** 203
- [22] Xu K 2016 *IEEE Sensors J.* **16** 61846
- [23] Yamada S, Kitao M 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 45
- [24] Snyman L, Xu K, Polleux J, Ogudo A, Viana C 2015 *IEEE J. Quantum Electron.* **51** 1
- [25] Wang W, Huang B, Dong Z, Chen H 2011 *Chin. Phys. B* **20** 018
- [26] Xu K, Li G P 2012 *IEEE Photon. J.* **4** 2159
- [27] Kuindersma P I, Hoang T, Schmitz J 2008 *IEEE International Conference on Group IV Photonics* Sorrento, Italy 5th, 2008 p256
- [28] Xu K 2014 *IEEE Trans. Electron Dev.* **61** 2085
- [29] Marris D, Cassan E, Vivien L 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 6109

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

Application prospect of metal-oxide-semiconductor silicon light emitting devices in integrated circuits^{*}

Zhang Ning¹⁾ Xu Kai-Kai^{1)†} Chen Yan-Xu¹⁾ Zhu Kun-Feng²⁾
 Zhao Jian-Ming¹⁾ Yu Qi¹⁾

1) (State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

2) (Science and Technology on Analog Integrated Circuits Laboratory, Chongqing 400060, China)

(Received 30 June 2019; revised manuscript received 15 August 2019)

Abstract

Photonic interconnects have potentials to break increasingly severe energy efficiency and bandwidth density bottlenecks of electrical interconnect in scaled complementary metal oxide semiconductor (CMOS) integrated circuits, leading to the emergence of optoelectronic integrated circuits (OEICs) that utilize electronic and photonic devices together in a synergistic way to achieve better performance than those based on pure electronic device technology. By reviewing the progresses of Si-based light-emitting device, the schematic of MOS-like light source integrated with waveguides and the following photodetector is analyzed for its availability. It is believed that on-chip optical interconnects could be achieved by standard CMOS technology successfully with the speed as fast as the velocity of light, supplying propulsions for nest-generation OEICs.

Keywords: silicon optoelectronics, optical interconnect, optical source

PACS: 78.60.Fi, 73.61.Ey

DOI: 10.7498/aps.68.20191004

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61674001, 61704019) and the Key Collaboration Grant in Chongqing, China (Grant No. 180482).

[†] Corresponding author. E-mail: kaikaix@uestc.edu.cn

六方氮化硼表面石墨烯纳米带生长与物性研究

陈令修 王慧山 姜程鑫 陈晨 王浩敏

Synthesis and characterization of graphene nanoribbons on hexagonal boron nitride

Chen Ling-Xiu Wang Hui-Shan Jiang Cheng-Xin Chen Chen Wang Hao-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 168102 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191036

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191036>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究

Scanning tunneling microscopy study of in-plane graphene-hexagonal boron nitride heterostructures

物理学报. 2015, 64(7): 078101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.078101>

表面预处理对石墨烯上范德瓦耳斯外延生长GaN材料的影响

Effect of surface pretreatment on GaN van der Waals epitaxy growth on graphene

物理学报. 2017, 66(24): 248101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.248101>

半氢化石墨烯与单层氮化硼复合体系的电子结构和磁性的调控

Tuning the electronic and magnetic property of semihydrogenated graphene and monolayer boron nitride heterostructure

物理学报. 2018, 67(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180538>

高温高压下立方氮化硼和六方氮化硼的结构、力学、热力学、电学以及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride at high temperature and high pressure

物理学报. 2019, 68(7): 077102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182030>

石墨烯纳米带的制备与电学特性调控

Fabrication and electrical engineering of graphene nanoribbons

物理学报. 2017, 66(21): 218103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.218103>

掺杂三角形硼氮片的锯齿型石墨烯纳米带的磁电子学性质

Magneto-electronic properties of zigzag graphene nanoribbons doped with triangular boron nitride segment

物理学报. 2017, 66(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.246101>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

六方氮化硼表面石墨烯纳米带生长与物性研究*

陈令修¹⁾ 王慧山¹⁾²⁾ 姜程鑫¹⁾³⁾ 陈晨¹⁾²⁾ 王浩敏^{1)2)†}

1) (中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

2) (中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

3) (上海科技大学物质学院, 上海 200031)

(2019 年 7 月 7 日收到; 2019 年 8 月 13 日收到修改稿)

石墨烯作为二维原子晶体家族的典型代表, 由于其优异的物理与化学特性而受到学术界与工业界的广泛关注. 石墨烯纳米带是宽度仅有几纳米到几十纳米的石墨烯. 纳米带不但继承了石墨烯大部分优异的性能, 而且具备可调控带隙、自旋极化边界态等石墨烯所不具有的新奇物理特性. 这些特性使石墨烯纳米带成为未来探索石墨烯电子学应用所需要重点研究的对象. 利用与石墨烯晶格结构相似的六方氮化硼 (h-BN) 作为绝缘介质衬底进行石墨烯及石墨烯纳米带制备, 不仅可以有效地保持它们优异的本征性质, 还可以开发出与主流半导体工艺相兼容的电子器件工艺与应用. 本文回顾了近几年 h-BN 表面石墨烯及石墨烯纳米带研究的发展历程, 详细阐述了最近的材料制备和物性研究的进展, 并对高质量 h-BN 衬底制备的最新进展进行介绍, 以期为实现高质量 h-BN 表面石墨烯纳米带的规模化制备并最终实现电子器件应用奠定基础. 最后本文对 h-BN 表面石墨烯及石墨烯纳米带的未来研究方向进行了展望.

关键词: 石墨烯, 六方氮化硼, 石墨烯纳米带, 范德瓦尔斯异质结**PACS:** 81.05.ue, 72.80.Vp, 68.65.Pq**DOI:** 10.7498/aps.68.20191036

1 引言

石墨烯是碳原子通过 sp^2 轨道杂化构成的具有六角蜂窝状晶格结构的二维材料, 自 2004 年 Geim 等^[1] 首次通过机械剥离法制备以来, 由于其优良的物理与化学特性^[2], 如超高的机械强度^[3] 与高载流子迁移率^[4,5] 等, 因而一直受到学界的广泛关注^[6,7]. 六方氮化硼 (hexagonal boron nitride, h-BN) 是一种晶格结构与石墨烯相似的绝缘二维材料, 可将其视为石墨烯中的碳原子被替换为硼、氮原子, 其与石墨烯的晶格常数差异只有 1.7% 左右, 因此 h-BN 晶体常被称为“白石墨”. 虽然 h-BN 与

石墨烯晶格结构相似, 但是其电学性质与石墨烯具有很大差别, 其带隙可达到约 5.9 eV^[8], 因此 h-BN 的性质也得到了广泛研究^[9,10].

石墨烯与 h-BN 垂直堆垛可形成范德华异质结, 由于 h-BN 具有原子级平整的表面, 并且没有悬挂键与电荷杂质, 可以有效屏蔽其他衬底材料高低起伏等引起的声子和电荷散射等干扰, 因此目前 h-BN 被公认为保持包括石墨烯在内的所有二维原子晶体本征性质的最佳衬底材料^[11]. 同时当石墨烯与 h-BN 形成范德瓦尔斯异质结时, 可以展现出很多新奇的物理现象^[12]. 例如由于石墨烯与 h-BN 微小的晶格失配, 当石墨烯与 h-BN 垂直堆垛且偏转角很小时, 在石墨烯表面会形成大周期性

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFF0206106)、国家自然科学基金 (批准号: 51772317)、中国科学院战略性先导科技专项 (B 类)(批准号: XDB30000000)、上海市科学技术委员会 (批准号: 16ZR1442700) 和上海市“超级博士后”和中国博士后科学基金 (批准号: 2019T120366, 2019M651620) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lmwang@mail.sim.ac.cn

结构——摩尔条纹^[13,14], 该条纹会对石墨烯电子结构产生重要影响. 早期的石墨烯/h-BN 异质结主要是通过机械剥离的石墨烯、h-BN 转移堆垛得到^[13,15], 但是由于该方法制备效率过低, 科研工作者一直希望寻找更高效的生长手段. 随后, 转移堆垛化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD) 制备的石墨烯与 h-BN^[16]、在机械剥离的 h-BN 表面直接生长石墨烯^[17,18]、刻蚀再生长法^[19–21]、CVD 一体化法^[22–24] 等制备石墨烯/h-BN 异质结的方法被相继提出. 但是如何更高效地制备大面积、高质量的石墨烯/h-BN 异质结仍是目前主要的研究目标之一.

石墨烯纳米带是宽度在几纳米到几十纳米的石墨烯, 其不仅继承了石墨烯大部分的优良特性, 更展现出可调控的带隙^[25]、自旋极化边界态^[26–28] 和边界磁输运^[29] 等物理特性. 早在 1996 年 Nakada 等^[30] 就提出了石墨烯纳米带模型, 并通过紧束缚方法计算得出不同边界的石墨烯纳米带具有迥异的物理性质. 通常锯齿型 (zigzag, ZZ) 边界的石墨烯纳米带在费米面附近存在局域化边界态, 其表现为金属性; 而扶手椅型 (armchair, AC) 边界的石墨烯纳米带的性质随宽度变化而发生周期性改变, 当宽度为 $3n + 2$ 个原子时表现为金属性, 而当宽度为 $3n$ 或 $3n + 1$ 时表现为半导体性, 且其

带隙大小与宽度成反比. 2006 年, Son 等^[25] 通过第一性原理对石墨烯纳米带模型进行了进一步研究, 发现考虑电子自旋以后, 由于锯齿型纳米带自旋极化的边界态和电子多体效应, 也能实现带隙打开, 其带隙大小也随纳米带的宽度增大而减小. 同时宽度为 $3n + 2$ 的扶手椅型石墨烯纳米带, 由于量子限域效应, 也会导致带隙打开, 只是相比其他宽度时带隙较小.

在过去的十几年间, 随着石墨烯纳米带研究的深入, 不同的制备方法相继被提出, 图 1 总结了近几年其制备方法的发展历程. 这些方法整体可以分为两大类: 第一类是自上而下 (top-down) 的方法, 主要包括碳纳米管解锁法^[31–33]、先进光刻法^[34,35]、等离子体各向异性刻蚀法^[36,37] 和膨胀石墨超声法^[38] 等; 另外一类是自下而上 (bottom-up) 的方法, 主要包括碳化硅表面外延法^[39,40]、金属表面各向异性生长法^[41–43]、化学分子合成法^[44–47] 等. 这些方法虽然能实现石墨烯纳米带的制备, 但均存在一定不足, 例如: 化学分子合成法是在金属衬底上制备, 需要将其转移到绝缘衬底上才可用于器件制备; 碳纳米管解锁法无法精确控制石墨烯纳米带的取向和宽度等. 而我们提出的采用模板法在 h-BN 表面进行石墨烯纳米带制备, 利用 h-BN 与石墨烯晶格相似的特性, 在 h-BN 表面预刻蚀纳米沟槽内外延

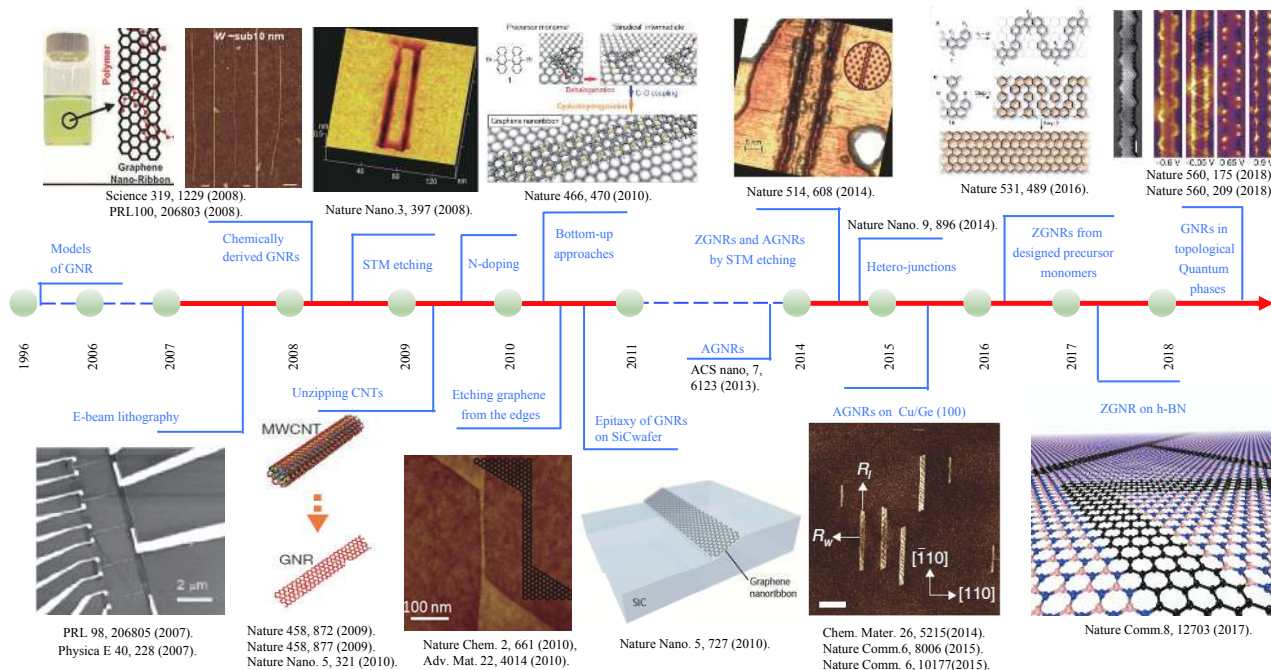


图 1 石墨烯纳米带制备研究发展历程

Fig. 1. Evolutionary overview on graphene nanoribbons (GNRs) fabrication.

生长石墨烯, 可以实现宽度可控的超窄石墨烯纳米带制备 [48]. 同时, 利用 h-BN 作为介质材料, 可以避免转移过程, 采用现有的半导体工艺直接实现石墨烯纳米带器件的制备.

相对于高质量的石墨烯纳米带制备, 更具有挑战性的是实现石墨烯纳米带手性的精确控制. 瑞士联邦材料科学与技术实验室 Empa 的 Fasel 课题组在 2010 年首次提出通过化学分子合成法制备具有扶手椅型边界的石墨烯纳米带 [44], 并在近期通过重新设计前期单体分子实现了具有锯齿型边界的石墨烯纳米带制备 [45]. 另外, Magda 等 [49] 通过扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 施加大偏压对石墨烯进行裁剪也实现了具有不同边界的石墨烯纳米带制备. 但是由于衬底或产率等问题的限制, 如何实现高质量的手性精确可控的石墨烯纳米带批量化制备, 仍是当前科研界面临的一大难题.

结合当前二维材料发展热点, 本文首先介绍了在 h-BN 表面的石墨烯生长发展历程, 并以此为基础, 延展到 h-BN 表面的石墨烯纳米带制备发展现状, 并对其电学输运特性做了介绍; 同时着眼于 h-BN 表面石墨烯纳米带的规模化制备, 对 h-BN 衬底的发展现状进行了简要综述.

2 h-BN 表面石墨烯晶畴生长及其物性

在金属衬底表面进行石墨烯制备时, 通常可利用衬底的催化作用实现石墨烯的快速形核生长. 但是在采用 h-BN 作为衬底时, 由于 h-BN 表面无悬挂键, 所以石墨烯难以在其表面形核, 同时 h-BN 化学性质稳定, 缺乏对石墨烯生长的催化作用. 所以相比于金属衬底, 在 h-BN 表面进行石墨烯制备存在较大挑战.

2.1 h-BN 表面石墨烯制备

目前, CVD 法是 h-BN 表面石墨烯生长的常用方法 [50], 其中最具有代表性的有气相催化辅助法 [51]、等离子体辅助法 [17] 以及金属辅助催化法 [52]. 另外, 也有科研团队通过分子束外延技术实现了在 h-BN 表面的石墨烯晶畴制备 [53,54].

掌握 h-BN 表面石墨烯的形核机制是实现高质量石墨烯制备的基础. 2012 年我们首次采用低压 CVD 的方法, 以甲烷 (CH_4) 为碳源, 在高温条

件下实现了 h-BN 表面的石墨烯晶畴生长, 并通过对石墨烯的形貌表征研究了其形核机制, 实验结果表明 h-BN 表面的石墨烯生长优先在缺陷与台阶处形核 (图 2(a) 和图 2(b)) [18]. 但是由于缺乏催化作用, 石墨烯的生长速率很慢, 得到的晶畴只有几百纳米. 我们的进一步研究发现, 通过改变石墨烯生长的碳源种类和引入气相催化剂可提高石墨烯生长速率. 如图 2(c) 和图 2(d) 所示, 以乙炔 (C_2H_2) 作为碳源、硅烷 (SiH_4) 作为气相催化剂时, 可以实现石墨烯晶畴在 h-BN 表面的快速生长, 生长速率由之前的约 1 nm/min 提升到目前的约 1 $\mu\text{m}/\text{min}$, 实现了几个数量级的提升 [51]. 在生长速率提升的同时, 气态催化剂的引入也使得石墨烯晶畴的尺寸和质量都有了质的飞跃, 石墨烯晶畴的直径可达到 20 μm , 同时石墨烯晶向与 h-BN 衬底晶向精确对准的比例超过 90%. 此外, 基于该方法制备的石墨烯晶畴场效应晶体管的电学输运测量结果表明, 其在室温下的霍尔迁移率可达到 20000 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 说明该石墨烯晶畴具有较高的质量.

实现 h-BN 表面高质量石墨烯晶畴快速生长技术的关键在于气态催化剂硅烷的引入. 通过密度泛函理论 (DFT) 计算也证明了硅附着到石墨烯边缘区域时, 可以使得 C—C 键的反应势垒得到有效降低, 从而加快反应速率. 同时, 硅烷分解后得到的氢在生长过程中会对非 sp^2 构型的碳进行刻蚀, 保证碳原子以 sp^2 方式连接, 从而保证石墨烯晶畴的质量.

在此基础上, 研究也发现在采用乙炔和硅烷进行石墨烯生长时, 通过调节其流量比例, 可实现在 h-BN 表面石墨烯晶畴边界在扶手椅型与锯齿型之间的调控 [55]. 利用与 h-BN 精确对准的石墨烯表面展现出的摩尔条纹, 结合高分辨原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 图像, 可实现对石墨烯晶格及其边界取向的识别 [55]. 如图 2(e) 和 (f) 所示为利用 AFM 表征的 h-BN 表面具有不同边界的石墨烯, 图中所示石墨烯表面的超大周期性结构为摩尔条纹, 这些规则的六角形图案说明石墨烯晶畴具有较高的质量. 摩尔条纹的周期大约为 14 nm, 说明石墨烯在 h-BN 表面是精确对准生长. 图 2(e) 中摩尔条纹与边界垂直或者成 30° 夹角, 可以推断出石墨烯边界为扶手椅型结构, 而图中的圆框插图是利用高分辨 AFM 测量得到的相应区域的石墨烯与 h-BN 的晶格取向, 证明了该边界确实

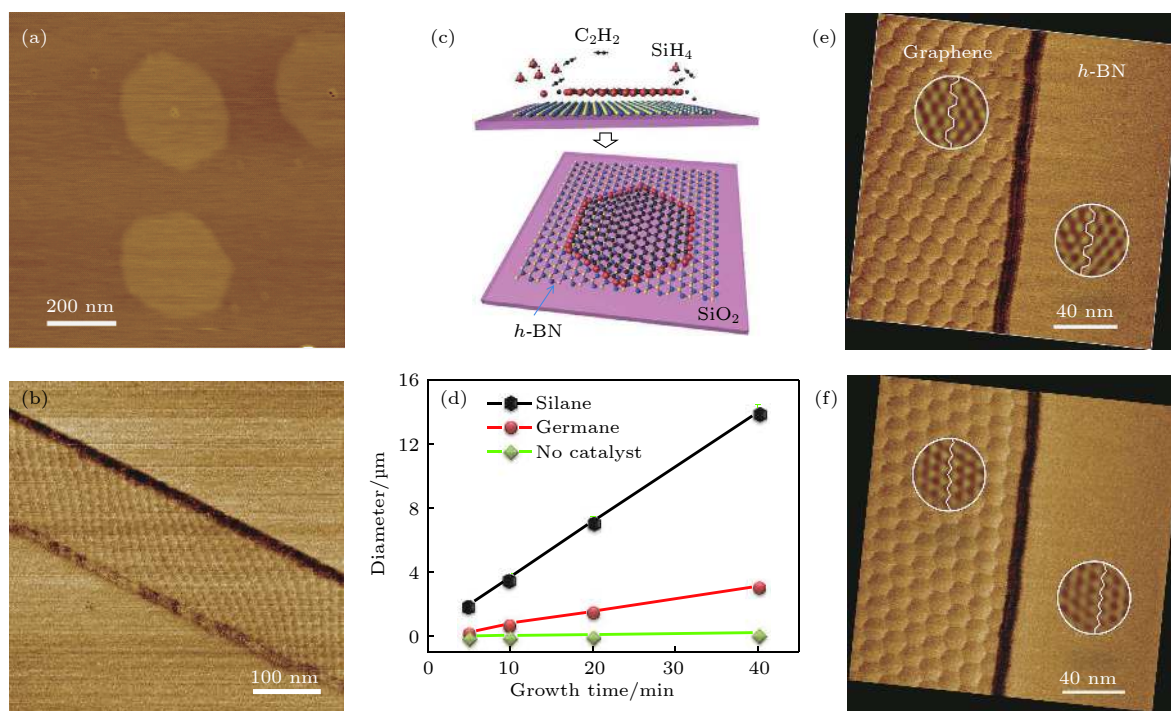


图2 h-BN表面石墨烯制备 (a) h-BN表面点缺陷处形核得到的石墨烯晶畴^[18]; (b) h-BN表面台阶处形核得到的石墨烯条带; (c) h-BN表面气相催化石墨烯生长示意图; (d) 不同气相催化剂对石墨烯生长的加速作用^[51]; (e) 扶手椅型边界的石墨烯的AFM摩擦力图像; (f) 锯齿型边界的石墨烯的AFM摩擦力图像^[55]

Fig. 2. Synthesis of high-quality graphene on h-BN: (a) Graphene domains nucleated at defects of h-BN surface^[18]; (b) graphene ribbon grown at the step-edge of h-BN; (c) schematic of the gaseous catalyst-assisted graphene growth on h-BN^[51]; (d) the growth duration dependence of the domain size for graphene in the presence of silane or germane gaseous catalysts; (e), (f) AFM friction images of graphene edge along armchair (e) and zigzag (f) direction^[55].

为扶手椅型边界。同理, 图2(f)所示为锯齿型边界, 此时摩尔条纹平行于边界, 或者与边界成60°夹角。在生长过程中, 碳源和催化气体的调节改变了锯齿型和扶手椅型边界在生长中的竞争关系, 使得不同边界的生长速率出现差异, 最终实现石墨烯晶畴的边界调控。

除了使用气相催化法以外, 国内外还有一些团队采用不同方法在h-BN表面实现石墨烯制备。中国科学院物理研究所的张广宇团队^[17]采用远程等离子体辅助CVD系统, 以甲烷为碳源, 实现了h-BN表面高质量石墨烯的外延生长, 并通过制备电学器件测量验证了其超晶格的存在, 说明得到的石墨烯具有较高的质量(图3(a)和图3(b))。英国诺丁汉大学的Novikov团队^[54]采用分子束外延技术, 在高温和超高真空条件下, 利用碳粉放置到钽管中时钽管壁挥发出的碳原子作为原子碳源, 实现了h-BN表面的高质量石墨烯制备(图3(c)—(e))。此外, 法国纳米科学研究所的Bouchiat团队^[52]采用CVD方法, 利用金属衬底的近邻催化作用实现了石墨烯在h-BN表面的大面积快速生长(图3(f))。

2.2 石墨烯/h-BN 异质结的物性

h-BN与石墨烯的晶格常数存在约1.7%的差异, 当石墨烯与h-BN进行层间堆垛或者存在一定层间偏转角时, 会出现图4(a)所示的周期性的摩尔条纹。摩尔条纹的周期与石墨烯相对h-BN的偏转角的关系满足函数

$$\lambda = \frac{(1 - \delta)a}{\sqrt{2(1 - \delta)(1 - \cos\theta) + \delta^2}},$$

其中, λ 表示摩尔条纹的周期, δ 为石墨烯与h-BN的晶格失配比, a 表示h-BN的晶格常数, θ 为石墨烯与h-BN的相对偏转角^[13,14]。从图4(b)中可以看出, 在石墨烯与h-BN衬底的相对偏转角较小时, 偏转角的微小变化都会引起摩尔条纹周期的明显改变。当石墨烯与h-BN精确对准($\theta = 0^\circ$)时, 摩尔条纹方向与石墨烯、h-BN的取向一致, 且达到最大周期14 nm; 而当石墨烯与h-BN之间存在0.5°的偏转角时, 摩尔条纹就会出现20°以上的偏转。同时由于摩尔条纹是石墨烯晶格与h-BN晶格相互作用的结果, 所以当石墨烯晶格中存在缺陷

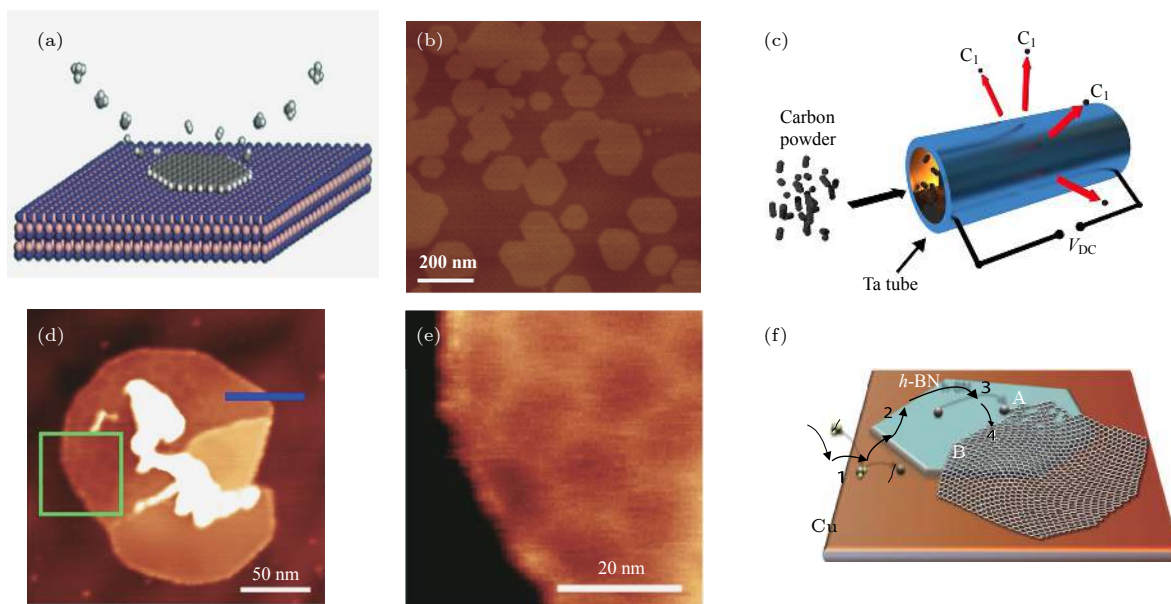


图3 h-BN表面石墨烯制备的不同方案 (a), (b) 等离子体辅助CVD方法制备高质量石墨烯^[17]; (c)–(e) 采用分子束外延法实现h-BN表面石墨烯晶畴制备^[54]; (f) 通过金属催化在h-BN表面制备石墨烯^[52]

Fig. 3. Different methods for the synthesis of graphene on h-BN: (a), (b) Synthesis of high-quality graphene on h-BN by plasma enhanced CVD^[17]; (c)–(e) synthesis of graphene on h-BN by molecular beam epitaxy^[54]; (f) synthesis of graphene on h-BN by proximity-catalytic process^[52].

时, 摩尔条纹就会受到显著影响, 而且其周期相对较大, 因此可以利用摩尔条纹作为表征石墨烯晶格缺陷的放大镜。

石墨烯与h-BN堆垛角度的不同会形成周期性变化的摩尔条纹^[12,14]. Yankowitz等^[13]通过STM表征了具有不同摩尔条纹周期样品的形貌与电学性质, 证明了摩尔条纹可以导致石墨烯能带结构中出現超晶格狄拉克点(图4(c)). 摩尔条纹的存在会导致石墨烯表面存在周期性势场, 因此在强磁场作用下石墨烯可以展现出霍夫斯塔特蝴蝶效应(Hofstadter butterfly effect)(图4(d))和分数量子霍尔效应(fractional quantum Hall effect)等现象, Dean等^[56]与Hunt等^[58]先后对此进行了报道. 2014年, 石墨烯发现者Geim研究组对石墨烯/h-BN范德瓦尔斯异质结的公度-非公度转变(commensurate-incommensurate transitions)进行了报道, 如图4(e)所示, 证明了不同偏转角时的公度-非公度转变, 且非公度态时摩尔条纹畴壁处存在晶格压缩^[57].

3 石墨烯纳米带制备及其物性

石墨烯纳米带一般是指宽度小于50 nm的准一维碳材料, 能带结构类似于碳纳米管. 理论计算

和实验结果都表明宽度和边界结构的不同会导致石墨烯纳米带呈现出不同的物理特性^[25,34]. 因此, 制备取向可控、具有原子级平整边界且宽度小于10 nm的石墨烯纳米带具有重要意义. 同时利用h-BN作为石墨烯衬底的优势, 实现高质量石墨烯纳米带制备也是石墨烯在未来电子学领域应用的前沿课题。

3.1 h-BN表面石墨烯纳米带制备

基于h-BN衬底的石墨烯纳米带制备方法主要分为自上而下和自下而上两类. 自上而下的方法制备石墨烯纳米带主要是通过将机械剥离的单层石墨烯薄膜转移至h-BN表面, 然后通过氢等离子体各向异性刻蚀得到不同宽度的石墨烯纳米带^[59]. 如图5(a)所示, 张广宇团队通过该方法成功在h-BN表面制备出了具有锯齿型边界的石墨烯纳米带. 通过该方法制备的石墨烯纳米带, 宽度最小可达到9 nm, 且具有可观的载流子迁移率. 当纳米带宽度约为10 nm时, 其迁移率仍可达到 $2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[59]. 虽然该方法实现了锯齿型边界石墨烯纳米带的规模化制备, 但该方法却存在氢等离子体刻蚀工艺相对复杂、制备的纳米带带隙较小且边界达到原子级平整较难等问题, 对锯齿型石墨烯纳米带的物性研究产生了一定难度. h-BN表面自下

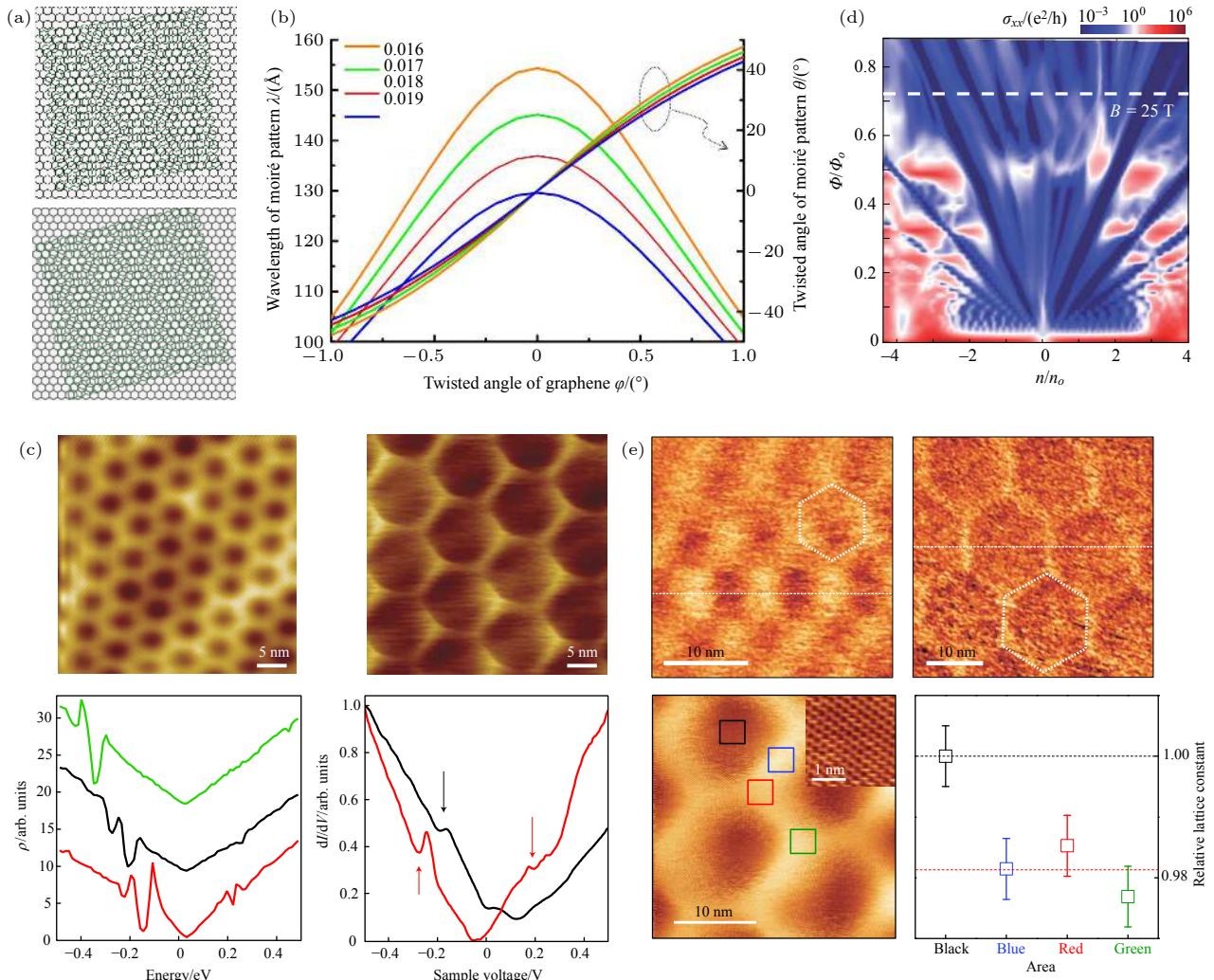


图 4 石墨烯/h-BN 异质结物理性质 (a) 摩尔条纹示意图^[12]; (b) 石墨烯与 h-BN 之间不同晶格常数差异和偏转角对摩尔条纹的影响关系^[14]; (c) 摩尔条纹图像及超晶格狄拉克点^[13]; (d) 霍夫斯塔特蝴蝶效应^[56]; (e) 公度-非公度转变^[57]

Fig. 4. Physical properties of graphene/h-BN heterostructure: (a) Schematic of Moiré pattern^[12]; (b) Moiré pattern wavelength and its rotation angle with respect to the h-BN as a function of mis-orientation angle between graphene and h-BN^[14]; (c) the existence of moiré pattern and superlattice Dirac points^[13]; (d) hofstadter butterfly effect^[56]; (e) commensurate-incommensurate transitions^[57].

而上制备石墨烯纳米带的方法主要分为两种: 台阶外延生长法^[55,60]和模板法^[48]. 图 5(b) 和图 5(c) 展示了我们通过外延法制备的不同取向的石墨烯纳米带. 我们在机械剥离得到的 h-BN 不同取向的单层台阶处, 通过结合 h-BN 表面石墨烯边界调控工艺, 在不同台阶处利用对应的石墨烯生长条件外延生长石墨烯纳米带, 例如在扶手椅型 h-BN 台阶处利用扶手椅型石墨烯晶畴生长工艺, 实现边界平直的扶手椅型石墨烯纳米带制备^[55]. 但是由于此过程中石墨烯生长速度过快, 通过该方法制备的石墨烯纳米带的宽度通常较大, 而且机械剥离形成的 h-BN 台阶也无法控制, 纳米带的产率很低. 因此, 我们提出了模板法制备石墨烯纳米带, 可以获得较

窄的石墨烯纳米带^[48]. 如图 5(d)—(f) 所示, 首先通过高温退火对机械剥离的 h-BN 样品进行表面处理, 得到干净平整的 h-BN 表面; 然后, 在还原气氛条件下, 利用金属纳米颗粒在 h-BN 表面刻蚀出单原子层、边缘平直且方向、宽度具有一定可控性的纳米沟槽, 然后通过 CVD 法在沟槽中外延生长石墨烯. 在石墨烯纳米带生长过程中, 由于纳米沟槽两侧台阶处成核所需要克服的势垒小于表面成核势垒, 所以通过控制生长温度、压强与生长气体流量比等因素, 可实现仅在 h-BN 纳米沟槽内生长石墨烯纳米带. 由此我们成功制备出长度达到数微米且宽度小于 10 nm 的高质量嵌入式石墨烯纳米带. 该方法不仅保证了石墨烯纳米带的锯齿型取

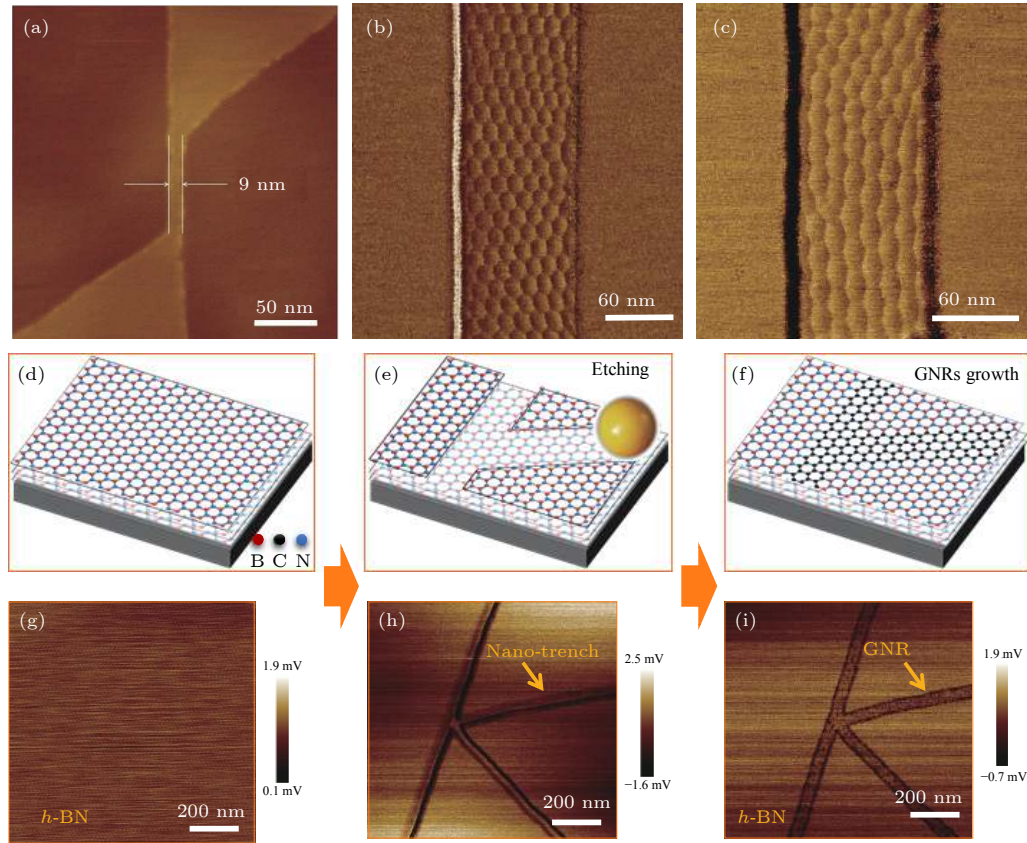


图 5 h-BN 石墨烯纳米带的制备方法 (a) 氢等离子体各向异性刻蚀法制备石墨烯纳米带^[59]; (b), (c) h-BN 台阶外延生长的扶手椅型边界 (b) 和锯齿型边界 (c) 的石墨烯纳米带^[55]; (d)–(i) h-BN 表面模板法制备石墨烯纳米带: (d) h-BN 的平整表面, (e) h-BN 表面镍金属颗粒辅助刻蚀出的纳米沟槽, (f) h-BN 纳米沟槽内模板法制备石墨烯纳米带, (g)–(i) 与图 (d)–(f) 相对应的 AFM 摩擦力图像

Fig. 5. Different methods for the fabrication of GNRs on h-BN. (a) Fabrication of GNRs on h-BN by anisotropic etching^[59]; (b), (c) GNRs with AC-oriented (b) and ZZ-oriented (c) edges are grown from oriented step-edges on h-BN^[55]; (d)–(i) formation of GNRs in h-BN trenches: (d) Smooth surface of the h-BN; (e) synthesis of nano-trenches on h-BN by Ni particle-assisted etching; (f) in-plane epitaxial template growth of GNRs via CVD; (g)–(i) AFM friction images corresponding to the schematics shown in (d)–(f).

向, 而且制备的纳米带宽度最窄小于 5 nm, 得到的石墨烯纳米带形成了较大的带隙. 较窄石墨烯纳米带的成功制备不仅为石墨烯纳米带在未来电子元器件的应用领域打下基础, 而且为研究锯齿型边缘的石墨烯纳米带物理特性创造了条件.

3.2 h-BN 表面石墨烯纳米带的电学性质

对于 h-BN 表面模板法制备的石墨烯纳米带, 我们选择不同宽度的石墨烯纳米带制备了场效应晶体管. 如图 6(a) 所示, 5 nm 宽的石墨烯纳米带器件在室温下可实现大于 10^4 的开关比, 石墨烯纳米带的迁移率约为 $765 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 进一步研究发现, 在 300 K 到 200 K 之间, 石墨烯纳米带的开态电导随着温度的降低呈指数型下降, 这表明使用高功函数的电极材料钼或者镍制备石墨烯纳米带场效应器件时, 肖特基势垒限制了石墨烯纳米带的导

电特性. 通过拟合, 我们提取出石墨烯纳米带的带隙约为 0.5 eV. 将纳米带的宽度和带隙的关系绘制成图 6(b), 可发现纳米带的宽度和经验公式 $E_g \text{ (eV)} \approx 1.99/(w - 1.28)$ 具有很好的符合关系. 这表明通过模板法制备的石墨烯纳米带具有很高的质量, 且纳米带具有光滑的锯齿型边界, 这也为研究锯齿型石墨烯纳米带的边界态提供了可能. 如图 6(c) 所示, 我们测量了宽度约为 9 nm 的锯齿型石墨烯纳米带的磁输运特性. 在温度为 2 K 的条件下, $V_{\text{gate}} = 10 \text{ V}$ 的位置出现了一个不随磁场强度变化的电导峰. 对于二维的石墨烯而言, 在低温强磁场下, 石墨烯能带结构会发生朗道能级的劈裂, 电导峰的位置和大小会随着磁场的变化而发生改变. 而我们观测到的这个电导峰的位置和大小基本不随磁场改变, 因此我们认为, 这很可能是锯齿型石墨烯纳米带的边界态导致的. 该边界态的出现

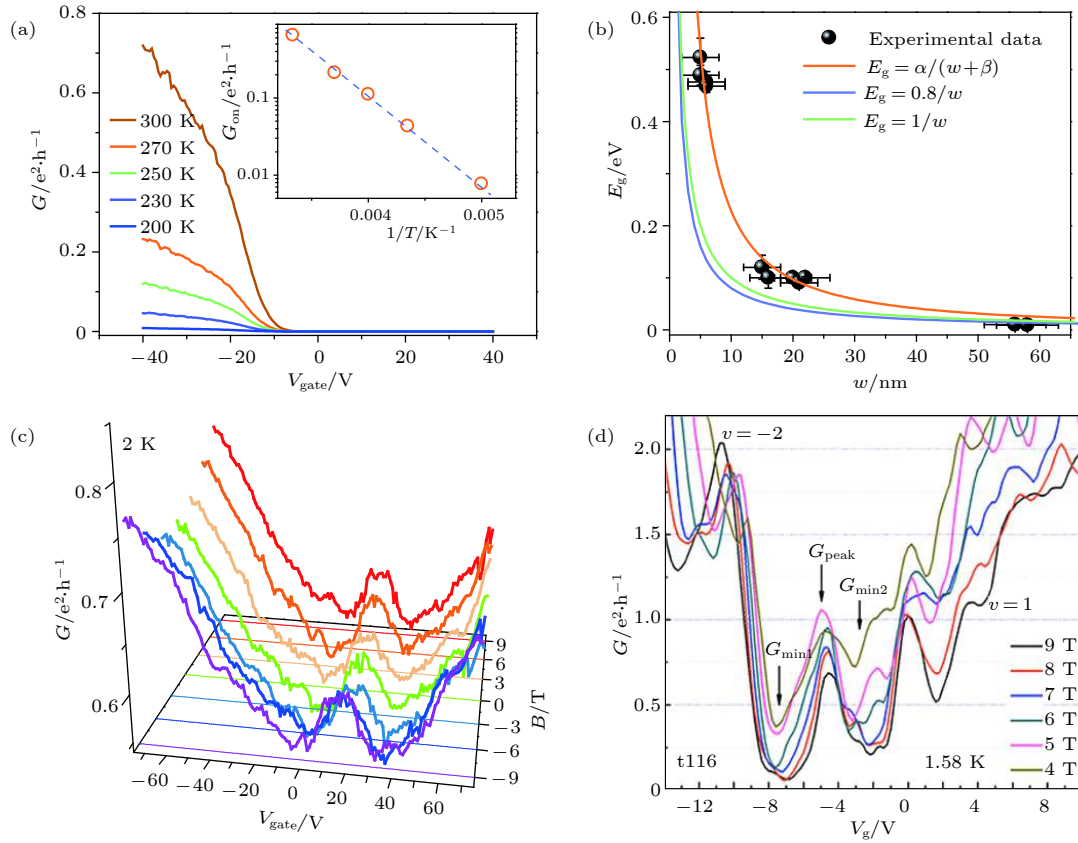


图 6 (a)–(c) 模板法制备的锯齿型石墨烯纳米带的输运特性: (a) 宽度为 5 nm 的石墨烯纳米带在不同温度条件下电导随背栅电压的转移曲线, (b) 实验提取得到的石墨烯纳米带带隙与宽度的变化关系^[48], (c) 温度为 2 K 时, 宽度为 9 nm 的锯齿型石墨烯纳米带在不同磁场条件下电导随背栅电压的转移曲线; (d) 氢等离子体各向异性刻蚀法制备的约 68 nm 宽的锯齿型石墨烯纳米带不同磁场条件下的转移曲线^[29]

Fig. 6. (a)–(c) Electronic transport through embedded ZGNR devices: (a) Conductance (G) of a typical ZGNR device with a width of ~ 5 nm as a function of the back gate voltage (V_{gate}) at different temperatures, (b) band gap E_g extracted from experimental data for ZGNRs versus their width (w)^[48], (c) transfer curves of a ~ 9 nm ZGNR sample at different magnetic field; (d) the typical transfer curves at several B from a ZGNR/h-BN device with a width of ~ 68 nm fabricated by hydrogen-plasma-etching (~ 3 k Ω contact-resistance was subtracted)^[29].

有助于石墨烯纳米带的导电, 且表现为弱金属性. 张广宇研究团队^[29]在之前也报道过类似的实验结果, 如图 6(d) 所示, 研究人员利用 h-BN 表面宽度约为 68 nm 的锯齿型石墨烯纳米带制备的场效应晶体管, 测量发现在温度为 1.58 K 且磁场大于 4 T 的条件下, 可观测到一个反常的电导峰 G_{peak} , 且该反常峰的峰位和数值几乎不随磁场变化, 这一现象与我们观测到的结果相互验证. 在锯齿型石墨烯纳米带中, 其边界态特性在纳米带边界向内部以指数型方式衰减, 当纳米带的带宽较小时, 由于两个边界存在的边界态的相互交换耦合, 将导致带隙开启; 而当纳米带的带宽远大于其衰减长度时, 两个边界态之间将无法形成耦合, 从而使石墨烯纳米带表现为金属性. 因此锯齿型石墨烯纳米带的宽度与边界平整度是打开其带隙的关键. 到目前为止, 锯齿型

边界态对纳米带输运特性影响的报道还相对较少, 仍需进行进一步的理论和实验研究工作.

4 h-BN 衬底制备

与碳的同素异形体相似, 氮化硼存在多种同分异构体. h-BN 具有类似于石墨的层状结构, 而立方氮化硼 (c-BN) 则具有类似金刚石的结构, 图 7(a) 所示为不同结构氮化硼的相图^[61]. 与石墨烯中的 C—C 纯共价键不同, h-BN 的化学键具有明显的离子性, 其电子处于局域化状态, 这使其具有优越的化学稳定性和热稳定性. 另一方面, h-BN 成键的离子性打破了其电子态的对称性, 这使其能带结构打开了一个非常大的带隙, 因此 h-BN 也具有优异的绝缘特性^[10]. 目前, 实验所用 h-

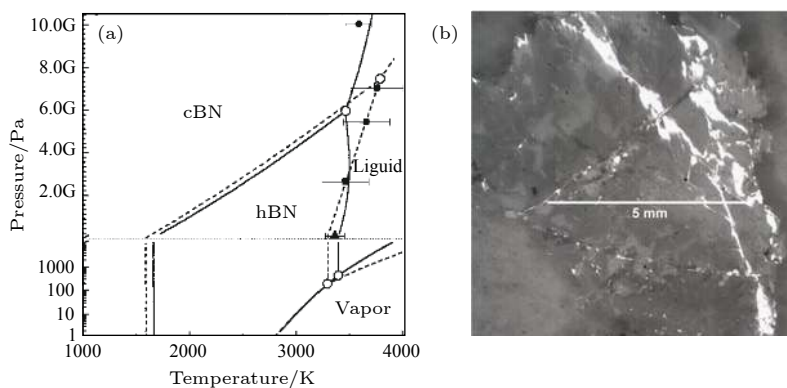


图 7 (a) 不同结构氮化硼的相图^[61]; (b) h-BN 单晶的光镜照片^[62]

Fig. 7. (a) Phase diagram of boron nitride with different structures^[61]; (b) optical image of h-BN crystal^[62].

BN 薄片主要通过两种手段获得, 第一种是通过机械剥离高温高压法制备的高质量 h-BN 晶体得到较薄 h-BN 片层, 第二种是通过 CVD 方法在金属衬底表面生长得到单层或者少层 h-BN. 然而, 制备大规模、高质量 h-BN 片层是其应用于类石墨烯二维材料电学器件的一大挑战, 下面我们将对 h-BN 的制备进行简要综述.

在通过机械剥离 h-BN 晶体制备 h-BN 薄片过程中, h-BN 晶体的质量和大小直接决定了 h-BN 薄片的质量与横向尺寸. 日本国立材料科学研究所 (NIMS) 的 Taniguchi 课题组^[63] 在 2004 年报道了通过温度梯度法, 利用 Ba-B-N 催化系统在 4.5 GPa 及 1500 °C 的高温高压条件下, 得到了高质量的 h-BN 单晶, 其尺寸可达数毫米. 美国堪萨斯州立大学 Edgar 课题组^[62] 也在近期使用 Ni-Cr 作为助溶剂, 研究了生长温度、降温速率等因素对 h-BN 单晶质量和大小的影响, 如图 7(b) 所示, 在最优的生长条件下该方法可得到约 5 mm 大小的 h-BN 单晶. 然而, 机械剥离 h-BN 晶体制备薄片 h-BN 的方法面临的最大问题是产量低下, 得到的 h-BN 片层尺寸普遍被限制在几百微米以下, 同时该方法得到的 h-BN 片层的厚度不易控制, 很难做到厚度均一.

CVD 方法是科学界目前广泛采用的制备大面积、高质量少层或单层 h-BN 的主要手段^[64,65]. 理论上, CVD 得到的 h-BN 尺寸仅受限于衬底尺寸. CVD 法生长 h-BN 的源可以是气态 (乙硼烷和氨气)^[66]、液态 (环硼氮烷)^[67] 或固态 (氨硼烷)^[64]. 使用 CVD 法直接在金属衬底上得到的 h-BN 晶畴尺寸通常尺寸较小, 且存在着大量的晶界, 晶界处会具有更高的缺陷密度及电荷杂质. 南京航空航天大学的郭

万林团队^[68] 在铜衬底表面采用氨硼烷作为前驱体, 发现通过降低源的供应速率可有效地提高 h-BN 晶畴的尺寸, 通过将氨硼烷的分压从 3 Pa 降低至 0.4 Pa, h-BN 晶畴平均尺寸从小于 1 μm 显著提高到了 20 μm . 与之相似, Song 等^[69] 采用铜折叠包覆的方法降低了源的供给速率并提高了界面平整度, 该方法得到的 h-BN 晶畴的平均尺寸可至 72 μm . 剑桥大学 Hoffman 课题组^[70] 在铁衬底表面, 通过硅原子催化作用辅助, 制备出晶畴边界达到 300 μm 的 h-BN 晶畴. 通过 CVD 法, 目前已经可以从诸如 Cu, Ni, Pt, Ru, Fe 等金属催化衬底上得到高质量的 h-BN 晶畴, 然而在生长初期过高的形核密度限制了晶畴尺寸的进一步增大, 于是如何降低形核密度是进一步提高 h-BN 晶畴质量的关键, 这需要对衬底进行设计选择及优化处理. 如图 8(a)–(e) 所示, 中国科学院上海微系统与信息技术研究所的卢光远等^[64] 通过采用特定比例的铜镍合金作为衬底, 成功地降低了 h-BN 的形核密度, 并通过优化实验工艺得到了面积约 7500 μm^2 的 h-BN 晶畴. 最近, 北京大学刘开辉团队^[65] 研究发现, 在退火处理得到的铜 (110) 面, 如图 8(f)–(g) 所示, h-BN 均沿台阶形核且沿同一取向生长, 由此实现了超大尺寸的单层 h-BN 单晶制备, 其面积可达 $10 \times 10 \text{ cm}^2$, 这比之前报导的结果大了约三个量级. 此外, Kim 等^[71] 另辟蹊径, 在液态金衬底上利用 h-BN 晶畴之间的静电作用力, 实现了各个晶粒之间的自准直并无缝拼接成了晶圆级的单层 h-BN 单晶薄膜.

除了实现大规模 h-BN 的制备, 科研人员对不同厚度的 h-BN 也同样表现出强烈需求. 当 h-BN 作为电子隧穿层时, 其厚度需要尽可能的薄且精确

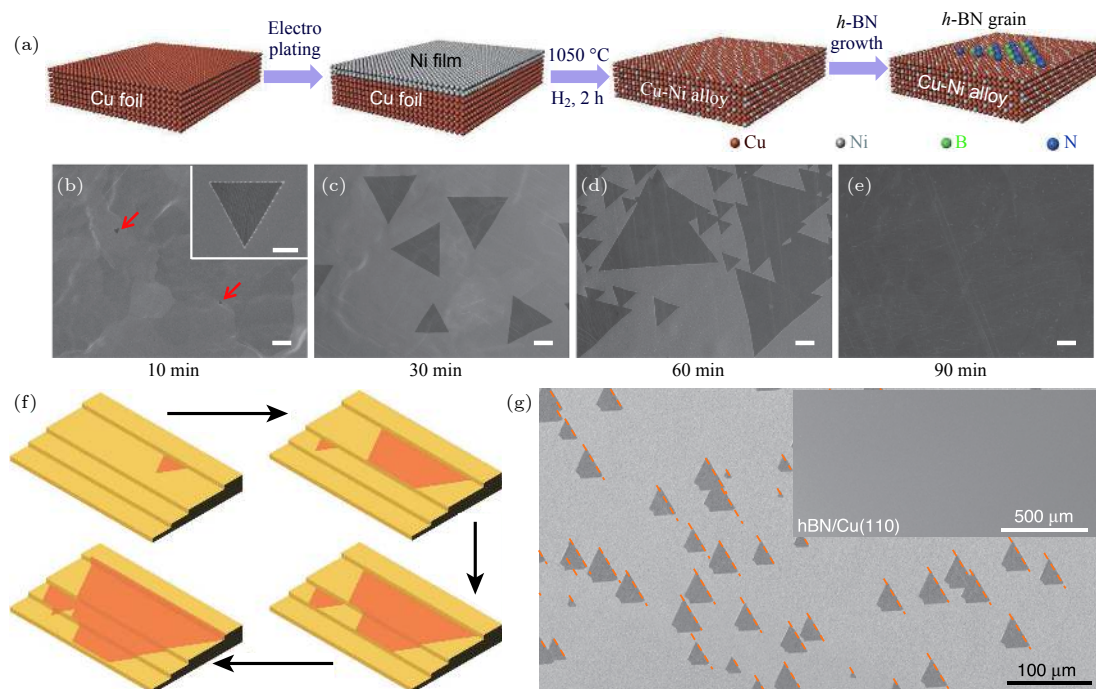


图 8 CVD 方法制备 h-BN 晶畴 (a) 在铜镍合金上生长 h-BN 的示意图; (b)—(e) 分别对应着铜镍合金衬底上不同生长时间下 h-BN 的扫描电镜图像, 标尺为 20 μm , 图 (b) 中插图标尺是 2 μm ^[64]; (f) 铜 (110) 面 h-BN 形核及生长示意图; (g) 铜 (110) 面生长的 h-BN 晶畴具有相同取向, 插图是得到的均匀 h-BN 连续膜^[65]

Fig. 8. Synthesis of h-BN by CVD: (a) Schematic illustration showing the procedure of h-BN growth; (b)–(e) SEM images of h-BN grains grown on Cu-Ni alloy for 10, 30, 60 and 90 min, respectively, the scale bars are 20 μm , and in inset in (b) is 2 μm ^[64]; (f) schematic diagrams of unidirectional growth of h-BN domains grown on Cu(110) surface; (g) SEM image of unidirectionally aligned h-BN domains on Cu(110), inset is the as-grown h-BN films^[65].

可控; 而作为绝缘衬底及封装层时, 则要求 h-BN 足够厚以有效地屏蔽外界环境的杂质散射. 因此, 厚度控制对 h-BN 的实际应用尤为重要. 与金属催化衬底上生长石墨烯类似, 低压下源的分解主要发生在催化衬底的表面, 因此会 h-BN 生长也表现出明显的自限制效应^[69]. 麻省理工学院的 Kim 等^[67]发现, 在常压条件下 h-BN 的生长更趋向于形成多层薄膜, 随着源浓度的增加, 铜上生长的 h-BN 的厚度由 2 nm 达到为 20 nm, 此时自限制效应被打破, h-BN 的横向生长为主导因素.

5 小结与展望

本文以 h-BN 晶体表面石墨烯制备为出发点, 对 h-BN 表面石墨烯制备的发展现状进行了总结, 并针对石墨烯零带隙的缺点, 重点介绍了 h-BN 表面的石墨烯纳米带制备及物性研究. 其次, 由于 h-BN 作为介电层对石墨烯优异的保护作用, 使得在 h-BN 表面的石墨烯与石墨烯纳米带制备具有重要研究价值与应用前景. 本文结合当前规模化制备难

题, 对 h-BN 衬底的发展现状做了简要综述.

纵观近年 h-BN 表面石墨烯制备的发展历程, 仍存在诸多因素限制了其在电子器件领域的应用. 首先是如何实现高质量、大面积、层数可控的多层 h-BN 单晶衬底制备, 以此突破衬底限制, 可为最终实现石墨烯电子器件应用奠定基础. 在 h-BN 表面的石墨烯大单晶制备方面, 如何获得尺寸达到数百微米、缺陷密度小于 10 个/100 μm^2 的单层石墨烯单晶, 以及实现偏转角精确可控的双层乃至多层石墨烯的可控制备均是未来可以发展的研究方向, 这可以为 h-BN 表面生长的石墨烯的应用提供更多可能. 而在石墨烯纳米带的制备方面, 还存在如何对石墨烯纳米带的长度、宽度、厚度以及边界结构进行精确调控, 在此基础上实现对石墨烯纳米带阵列的可控制备, 并根据石墨烯纳米带的排列布局实现新型器件制备等问题. 相信随着更加深入的研究与探索, h-BN 表面的石墨烯及石墨烯纳米带制备研究领域可以取得更多更重要的进展, 为石墨烯在电子学器件领域应用提供可行性方案.

谨以此文纪念我国半导体物理学的奠基人之一黄昆先生诞辰 100 周年。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [3] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [4] Schwierz F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [6] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [7] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [8] Pakdel A, Bando Y, Golberg D 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 934
- [9] Yang H, Gao F, Dai M, Jia D, Zhou Y, Hu P 2017 *J. Semi.* **38** 031004
- [10] Yin J, Li J, Hang Y, Yu J, Tai G, Li X, Zhang Z, Guo W 2016 *Small* **12** 2942
- [11] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [12] Yankowitz M, Xue J, LeRoy B J 2014 *J. Phys. Condens. Matter.* **26** 303201
- [13] Yankowitz M, Xue J, Cormode D, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, Jacquod P, LeRoy B J 2012 *Nat. Phys.* **8** 382
- [14] Tang S, Wang H, Zhang Y, Li A, Xie H, Liu X, Liu L, Li T, Huang F, Xie X, Jiang M 2013 *Sci. Rep.* **3** 2666
- [15] Xue J, Sanchez-Yamagishi J, Bulmash D, Jacquod P, Deshpande A, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, LeRoy B J 2011 *Nat. Mater.* **10** 282
- [16] Decker R, Wang Y, Brar V W, Regan W, Tsai H Z, Wu Q, Gannett W, Zettl A, Crommie M F 2011 *Nano Lett.* **11** 2291
- [17] Yang W, Chen G, Shi Z, Liu C C, Zhang L, Xie G, Cheng M, Wang D, Yang R, Shi D, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Y, Zhang Y, Zhang G 2013 *Nat. Mater.* **12** 792
- [18] Tang S, Ding G, Xie X, Chen J, Wang C, Ding X, Huang F, Lu W, Jiang M 2012 *Carbon* **50** 329
- [19] Levendorf M P, Kim C J, Brown L, Huang P Y, Havener R W, Muller D A, Park J 2012 *Nature* **488** 627
- [20] Liu Z, Ma L, Shi G, Zhou W, Gong Y, Lei S, Yang X, Zhang J, Yu J, Hackenberg K P, Babakhani A, Idrobo J C, Vajtai R, Lou J, Ajayan P M 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 119
- [21] Gong Y, Shi G, Zhang Z, Zhou W, Jung J, Gao W, Ma L, Yang Y, Yang S, You G, Vajtai R, Xu Q, MacDonald A H, Yakobson B I, Lou J, Liu Z, Ajayan P M 2014 *Nat. Commun.* **5** 3193
- [22] Liu L, Park J, Siegel D A, McCarty K F, Clark K W, Deng W, Basile L, Idrobo J C, Li A P, Gu G 2014 *Science* **343** 163
- [23] Lu G, Wu T, Yang P, Yang Y, Jin Z, Chen W, Jia S, Wang H, Zhang G, Sun J, Ajayan P M, Lou J, Xie X, Jiang M 2017 *Adv. Sci.* **4** 1700076
- [24] Zhang C, Zhao S, Jin C, Koh A L, Zhou Y, Xu W, Li Q, Xiong Q, Peng H, Liu Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 6519
- [25] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [26] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [27] Topsakal M, Sevincli H, Ciraci S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 173118
- [28] Wang S, Talirz L, Pignedoli C A, Feng X, Mullen K, Fasel R, Ruffieux P 2016 *Nat. Commun.* **7** 11507
- [29] Wu S, Liu B, Shen C, Li S, Huang X, Lu X, Chen P, Wang G, Wang D, Liao M, Zhang J, Zhang T, Wang S, Yang W, Yang R, Shi D, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Y, Wang W, Zhang G 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 216601
- [30] Fujita M, Wakabayashi K, Nakada K, Kusakabe K 1996 *J. Phys. Soc. Jap.* **65** 1920
- [31] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, Lomeda J R, Dimiev A, Price B K, Tour J M 2009 *Nature* **458** 872
- [32] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H 2009 *Nature* **458** 877
- [33] Jiao L, Wang X, Diankov G, Wang H, Dai H 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 321
- [34] Han M Y, Ozyilmaz B, Zhang Y, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [35] Chen Z, Lin Y M, Rooks M J, Avouris P 2007 *Phys. E: Low-dim. Sys. Nano* **40** 228
- [36] Yang R, Zhang L, Wang Y, Shi Z, Shi D, Gao H, Wang E, Zhang G 2010 *Adv. Mater.* **22** 4014
- [37] Wang X, Dai H 2010 *Nat. Chem.* **2** 661
- [38] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229
- [39] Sprinkle M, Ruan M, Hu Y, Hankinson J, Rubio-Roy M, Zhang B, Wu X, Berger C, de Heer W A 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 727
- [40] Nevius M S, Wang F, Mathieu C, Barrett N, Sala A, Montes T O, Locatelli A, Conrad E H 2014 *Nano Lett.* **14** 6080
- [41] Jacobberger R M, Kiraly B, Fortin-Deschenes M, Levesque P L, McElhinny K M, Brady G J, Rojas Delgado R, Singha Roy S, Mannix A, Lagally M G, Evans P G, Desjardins P, Martel R, Hersam M C, Guisinger N P, Arnold M S 2015 *Nat. Commun.* **6** 8006
- [42] Jacobberger R M, Arnold M S 2017 *ACS Nano* **11** 8924
- [43] Mohamad Yunus R, Miyashita M, Tsuji M, Hibino H, Ago H 2014 *Chem. Mater.* **26** 5215
- [44] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen A P, Saleh M, Feng X, Mullen K, Fasel R 2010 *Nature* **466** 470
- [45] Ruffieux P, Wang S, Yang B, Sanchez-Sanchez C, Liu J, Dienel T, Talirz L, Shinde P, Pignedoli C A, Passerone D, Dumschlaff T, Feng X, Mullen K, Fasel R 2016 *Nature* **531** 489
- [46] Talirz L, Ruffieux P, Fasel R 2016 *Adv. Mater.* **28** 6222
- [47] Groning O, Wang S, Yao X, Pignedoli C A, Borin Barin G, Daniels C, Cupo A, Meunier V, Feng X, Narita A, Mullen K, Ruffieux P, Fasel R 2018 *Nature* **560** 209
- [48] Chen L, He L, Wang H S, Wang H, Tang S, Cong C, Xie H, Li L, Xia H, Li T, Wu T, Zhang D, Deng L, Yu T, Xie X, Jiang M 2017 *Nat. Commun.* **8** 14703
- [49] Magda G Z, Jin X, Hagymasi I, Vancso P, Osvath Z, Nemes-Incze P, Hwang C, Biro L P, Tapasztó L 2014 *Nature* **514** 608
- [50] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
- [51] Tang S, Wang H, Wang H S, Sun Q, Zhang X, Cong C, Xie H, Liu X, Zhou X, Huang F, Chen X, Yu T, Ding F, Xie X, Jiang M 2015 *Nat. Commun.* **6** 6499
- [52] Arjmandi-Tash H, Kalita D, Han Z, Othmen R, Nayak G, Berne C, Landers J, Watanabe K, Taniguchi T, Marty L, Coraux J, Bendiab N, Bouchiat V 2018 *J. Phys.: Mater.* **1** 015003
- [53] Cheng T S, Davies A, Summerfield A, Cho Y, Cebula I, Hill R J A, Mellor C J, Khlobystov A N, Taniguchi T, Watanabe

- K, Beton P H, Foxon C T, Eaves L, Novikov S V 2016 *J. Vac. Sci. Tech. B: Nanotech. Micro., Mater. Proc. Meas. Phenom.* **34** 021101
- [54] Albar J D, Summerfield A, Cheng T S, Davies A, Smith E F, Khlobystov A N, Mellor C J, Taniguchi T, Watanabe K, Foxon C T, Eaves L, Beton P H, Novikov S V 2017 *Sci. Rep.* **7** 6598
- [55] Chen L, Wang H, Tang S, He L, Wang H S, Wang X, Xie H, Wu T, Xia H, Li T, Xie X 2017 *Nanoscale* **9** 11475
- [56] Dean C R, Wang L, Maher P, Forsythe C, Ghahari F, Gao Y, Katoch J, Ishigami M, Moon P, Koshino M, Taniguchi T, Watanabe K, Shepard K L, Hone J, Kim P 2013 *Nature* **497** 598
- [57] Woods C R, Britnell L, Eckmann A, Ma R S, Lu J C, Guo H M, Lin X, Yu G L, Cao Y, Gorbachev R V, Kretinin A V, Park J, Ponomarenko L A, Katsnelson M I, Gornostyrev Y N, Watanabe K, Taniguchi T, Casiraghi C, Gao H J, Geim A K, Novoselov K S 2014 *Nat. Phys.* **10** 451
- [58] Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F, Yankowitz M, LeRoy B J, Watanabe K, Taniguchi T, Moon P, Koshino M, Jarillo-Herrero P, Ashoori R C 2013 *Science* **340** 1427
- [59] Wang G, Wu S, Zhang T, Chen P, Lu X, Wang S, Wang D, Watanabe K, Taniguchi T, Shi D, Yang R, Zhang G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 053101
- [60] Lu X, Yang W, Wang S, Wu S, Chen P, Zhang J, Zhao J, Meng J, Xie G, Wang D, Wang G, Zhang T T, Watanabe K, Taniguchi T, Yang R, Shi D, Zhang G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 113103
- [61] Solozhenko V L, Turkevich V Z, Holzapfel W B 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 2903
- [62] Hoffman T B, Clubine B, Zhang Y, Snow K, Edgar J H 2014 *J. Cryst. Growth* **393** 114
- [63] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nat. Mater.* **3** 404
- [64] Lu G, Wu T, Yuan Q, Wang H, Wang H, Ding F, Xie X, Jiang M 2015 *Nat. Commun.* **6** 6160
- [65] Wang L, Xu X, Zhang L, Qiao R, Wu M, Wang Z, Zhang S, Liang J, Zhang Z, Zhang Z, Chen W, Xie X, Zong J, Shan Y, Guo Y, Willinger M, Wu H, Li Q, Wang W, Gao P, Wu S, Zhang Y, Jiang Y, Yu D, Wang E, Bai X, Wang Z J, Ding F, Liu K 2019 *Nature* **570** 91
- [66] Ismach A, Chou H, Ferrer D A, Wu Y, McDonnell S, Floresca H C, Covacevich A, Pope C, Piner R, Kim M J, Wallace R M, Colombo L, Ruoff R S 2012 *ACS Nano* **6** 6378
- [67] Kim K K, Hsu A, Jia X, Kim S M, Shi Y, Dresselhaus M, Palacios T, Kong J 2012 *ACS Nano* **6** 8583
- [68] Yin J, Yu J, Li X, Li J, Zhou J, Zhang Z, Guo W 2015 *Small* **11** 4497
- [69] Song X, Gao J, Nie Y, Gao T, Sun J, Ma D, Li Q, Chen Y, Jin C, Bachmatiuk A, Röttmelli M H, Ding F, Zhang Y, Liu Z 2015 *Nano Res.* **8** 3164
- [70] Caneva S, Weatherup R S, Bayer B C, Brennan B, Spencer S J, Mingard K, Cabrero-Vilatela A, Bahtz C, Pollard A J, Hofmann S 2015 *Nano Lett.* **15** 1867
- [71] Lee J S, Choi S H, Yun S J, Kim Y I, Boandoh S, Park J H, Shin B G, Ko H, Lee S H, Kim Y M, Lee Y H, Kim K K, Kim S M 2018 *Science* **362** 817

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

Synthesis and characterization of graphene nanoribbons on hexagonal boron nitride*

Chen Ling-Xiu¹⁾ Wang Hui-Shan¹⁾²⁾ Jiang Cheng-Xin¹⁾³⁾Chen Chen¹⁾²⁾ Wang Hao-Min¹⁾²⁾†

1) (*State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

2) (*College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 200031, China*)

(Received 7 July 2019; revised manuscript received 13 August 2019)

Abstract

Graphene, as a typical representative of the two-dimensional material family, has received a wide attention due to its excellent physical and chemical properties. Graphene nanoribbon (GNR) is graphene in a width of several to a few tens of nanometers. GNRs not only inherit most of the excellent properties of graphene, but also have their own specific properties such as band gap opening and spin-polarized edge states, which make it the potential candidate in graphene based electronics in the future. Hexagonal boron nitride (h-BN), which has similar lattice constant with graphene, normally serves as an ideal substrate for graphene and GNRs. It can not only effectively preserve their intrinsic properties, but also benefit for the fabrication of electrical devices via popular semiconductor processes. In this paper, we reviewed the development history of research of graphene and GNRs on h-BN in recent years. The recent progress of physical properties is also discussed. In order to realize the large scale production of graphene and GNRs on h-BN, high quality h-BN multilayer is necessary. In addition, recent progresses about h-BN preparation methods are presented, and the progresses could pave the way for the further application of GNRs in the electronics. Finally, the research direction of graphene and GNRs on h-BN in the future is discussed.

Keywords: graphene, h-BN, graphene nanoribbons, van der Waals heterostructure

PACS: 81.05.ue, 72.80.Vp, 68.65.Pq

DOI: 10.7498/aps.68.20191036

* Project supported by the National Key R&D program (Grant No. 2017YFF0206106), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51772317), the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000), the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 16ZR1442700), and Shanghai “Super Postdoctor” Program and the China Postdoctoral Science Foundation, China (Grant Nos. 2019T120366, 2019M651620).

† Corresponding author. E-mail: hmwang@mail.sim.ac.cn