新型半导体深能级掺杂机制研究

李京波*, 盖艳琴, 康俊, 李树深, 夏建白

中国科学院半导体研究所, 北京 100083

* 联系人, E-mail: jbli@semi.ac.cn

2017-12-02 收稿, 2017-12-26 修回, 2017-12-27 接受, 2018-01-18 网络版发表

国家杰出青年科学基金(60925016)、国家高技术研究发展计划(2009AA034100)、国家自然科学基金重大项目(91233120)、国家自然科学基金创新研究群体项目(60821061)和国家重点基础研究发展计划(2009CB929300, 2011CB921901)资助

摘要 掺杂技术是现代半导体技术的核心之一. 本文介绍了荣获2017年国家自然科学奖二等奖的项目, 重点围绕宽禁带半导体材料、二维半导体材料的能带结构和器件, 系统地研究了几类重要的半导体材料的深能级掺杂机制, 并进行性能预测. 主要创新工作包括: (1) 提出了钝化共掺杂方法, 增加了 TiO_2 的光催化效率; (2) 发现了空穴导致非磁半导体中 d^0 铁磁性的新的物理机制; (3) 为克服小量子系统掺杂瓶颈, 提出通过共掺杂方法在材料中形成杂质能带, 降低杂质电离能以提高载流子浓度; (4) 对两类新型的二维半导体材料, 即过渡金属硫化物以及石墨炔, 发现了一系列新奇的物理现象和掺杂机理. 这些工作对半导体掺杂理论的发展、新一代纳米器件和第三代半导体器件的结构设计以及性能预测将起到重要的指导作用.

关键词 第一性原理计算, 掺杂机制, d^0 铁磁性, 掺杂瓶颈, 二维半导体

1 半导体中掺杂的意义

1956年, 诺贝尔物理学奖授予威廉·肖克利, 约翰·巴丁和沃尔特·布拉顿, 表彰他们对半导体晶体管发明的贡献. 晶体管的发明揭开了半导体器件研究的序幕, 半个多世纪以来, 以半导体材料和半导体器件为基石, 信息技术得到了飞速发展, 并极大地改变了人们的生活. 在至今发展的半导体器件, 如大规模集成电路、光电器件等其核心是通过p型和n型掺杂形成的pn结. 可以说没有掺杂就没有今天的半导体产业, 因此掺杂对半导体器件的性能有着决定性的影响, 半导体掺杂技术是半导体器件的核心技术之一.

“纯”半导体中没有多余的电子或空穴, 所以是不导电的. 半导体的控制掺杂是制造半导体器件最重要的技术. 目前最纯的硅单晶包含了约 10^{12} 杂质/ cm^3 , 比硅原子密度小 5×10^{10} 倍. 杂质一般通过液相外延、气相外延、分子束外延引入半导体中. 初略地按照杂

质能级距离导带边或者价带边的距离来划分, 杂质分为浅杂质和深杂质两类. 浅杂质是当今大部分半导体器件所用的, 以IV族元素Si为例, 如果掺入V族杂质(P, As, Sb), 则称为施主杂质, 它能产生一个多余的电子, 形成n型电导. 如果掺入III族杂质(B, Al, Ga), 则称为受主杂质, 它能产生一个多余的空穴, 形成p型电导. 一个半导体材料中如果一边是n型的, 一边是p型的, 则形成pn结, 这是半导体晶体管的基础.

经历数十年的发展, 在取得巨大成就的同时, 半导体掺杂技术也逐渐遇到瓶颈. 一方面, 随着技术的进步, 半导体器件尺寸的不断减小. 这也导致各种量子效应逐渐凸显, 经典的器件设计理论将不再适用, 传统的半导体掺杂技术面临巨大的挑战. 另一方面, 最近兴起的以GaN, ZnO, TiO_2 等宽禁带半导体为代表的第三代半导体材料, 由于其禁带宽度大、能带结

引用格式: 李京波, 盖艳琴, 康俊, 等. 新型半导体深能级掺杂机制研究. 科学通报, 2018, 63: 365–370

Li J B, Gai Y Q, Kang J, et al. Doping mechanism in novel semiconductor materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 365–370, doi: 10.1360/N972017-01266

构为直接带隙、化学和热稳定性好等优势,在光电子和微电子技术领域中有广阔的应用前景,已成为国际公认的战略新兴产业.但是宽禁带半导体掺杂技术、特别是p型掺杂技术面临很大的困难.例如p型杂质缺陷能级在禁带往往太深,离价带边太远.它们在室温下很难电离释放出载流子.最后,在一些新兴的半导体技术领域中,例如光催化、自旋电子学以及新型二维半导体光电材料等,掺杂机理与传统半导体有很大不同,相关的研究也是目前凝聚态物理、新能源技术、信息技术和材料科学的国际前沿热点,对这些新技术的发展具有重要的意义.

针对以上半导体产业发展出现的重大机遇与挑战,本项目开展新材料与纳米尺度下半导体的p型深能级掺杂方法与机理研究.重点围绕宽禁带半导体、半导体纳米结构、二维半导体的能带结构和器件输运性能,系统地研究了几类重要半导体的掺杂机制并进行性能预测.

2 通过钼碳共掺机制提高TiO₂光催化效率

由于具有强的催化活性、稳定的化学性能以及高的光生载流子寿命等特性,TiO₂成为目前研究最多的半导体光催化材料.但是TiO₂是一种宽禁带半导体,其带隙为3.2 eV,只能吸收太阳光谱中的紫外光部分,TiO₂的能带如图1所示.

如何提高TiO₂对可见光的光响应是目前该领域的研究热点.光催化是同时利用光生载流子的还原-氧化能力来降解环境中的有毒污染物以及分解水来制备H₂和O₂.原则上,要提高TiO₂的光催化效率,不仅要调整其带隙满足大约在2.0~2.2 eV范围内

图1 TiO₂的带边能级位置^[1]

Figure 1 Position of the band edge states of TiO₂^[1]

的要求,还要保证其光生载流子仍具备分解水的还原-氧化能力,即调整后的TiO₂的导带底的位置不得低于水的氢电极电位;价带顶的位置不得高于水的氧电极电位.项目应用第一性原理计算,采用补偿的施、受主共掺杂的方法,比较了4种共掺杂的方案:(V+N), (Nb+N), (Cr+C)和(Mo+C)^[1].通过分析TiO₂的价带顶和导带底的波函数特点以及掺杂元素化学特性,得出钼和碳共掺杂到TiO₂中,能够在满足带隙要求的同时,保证材料的价带顶位置向高能方向移动,而导带底位置几乎不变;同时这种补偿的共掺杂的方法消除了由单独掺杂所引入的载流子复合中心,提高了光生载流子的寿命,以及施受主对之间强的库仑束缚能,保证了材料的热稳定性.图2是4种共掺杂方案计算得到的态密度与能量的关系图.

该研究成果为实现高效率的TiO₂基的光催化材料提供了新的思路.美国斯坦福大学Cho等人^[2]通过相关实验证实这一共掺杂方法是可靠的、有效的.

3 发现了“d⁰-铁磁性”材料新的物理机制

半导体自旋电子学对未来的信息技术有可能产生革命性影响.以自旋极化载流子为基础的新器件具有抗辐射、低功耗、低噪声、高集成度、运算速度快等诸多优势,基于自旋电子学的半导体材料和器件的研究受到国际学术界的极大重视,使相关课题的研究在最近10年迅速成为凝聚态物理领域中的一大热点.通常,人们在半导体材料中掺入3d过渡金属元素来获取具有铁磁性的“稀磁半导体”.最近的研究

图2 4种共掺杂的方案:(V+N), (Nb+N), (Cr+C)和(Mo+C)的态密度与能量的关系(红线),以及纯TiO₂的态密度与能量的关系(黑线)^[1]

Figure 2 Density of states (DOS) of undoped TiO₂ (black) and (V+N), (Nb+N), (Cr+C) and (Mo+C)-codoped TiO₂ (red)^[1]

究发现,在半导体材料中不掺入磁性杂质也具有铁磁性,并且有可能具有很高的转变温度.由于这类半导体中各种离子的d轨道(或f轨道)或者全空或者全满,因此它们被称为“d⁰-铁磁性”材料.项目发现空穴在第一行元素的化合物材料,比如氮化物、氧化物中导致磁化是它们的固有秉性,它们源自于氮、氧等其他第一行元素,有很强的自旋交换作用,并且在离子性很强的氮化物、氧化物价带顶附近具有很高的态密度.图3是理论计算的空穴注入闪锌矿结构ZnO后的磁矩和极化能量与每个阴离子所含的空穴浓度的关系^[3].由图可见,当空穴浓度小的时候,ZnO是非磁的.当空穴浓度达到或超过一个临界浓度时,每个阴离子有0.60个空穴,对应于空穴浓度 $2.67 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$,ZnO成为自旋极化的,也就是具有磁性.GaN也有类似的行为.由图3可见,由非磁转变成磁性是突变的.

计算发现,在ZnO和GaN中,对磁矩的贡献主要来自于价带顶附近的态.为了维持其磁化状态,要求费米能级附近的态密度 $D(E_F)$ 和交换相互作用 J 足够大.因此需要足够的空穴载流子浓度促使体系的费米能级远离价带顶附近的能级^[3].基于这个理解,通过在氮化物或氧化物中掺入局域的受主杂质、或利用量子限制效应来束缚空穴态,可以增强这些材料中的磁性.例如,项目通过第一性原理计算发现,未掺杂锐钛矿型TiO₂中的铁磁性起源于钛空位和钛双空位缺陷^[4],从而否认了阴离子空位导致铁磁性的推测.“d⁰-铁磁性”物理机制为将来制备非磁性掺杂自旋器件提供了一种全新的理论依据.西班牙材料研究

中心的Martínez-Boubeta等人^[5]根据这一理论预测,获得MgO材料室温铁磁性的实验证据.

4 克服小量子系统的掺杂瓶颈效应

项目提出了计算低维半导体结构中的电子结构及杂质态方案,系统地研究了非对称长方形量子点空穴杂质态的量子限域效应和在电场作用下的量子斯塔克效应^[6],该计算方法结果可靠,并且计算量相对较小.对量子点和量子线的量子限域效应和掺杂特征的研究表明,随着量子点尺寸减小,杂质的形成能和电离能随着量子点带边的升高而增加,杂质的形成能增加意味着杂质会产生所谓的“自清洁效应”,掺杂越来越困难;杂质的电离能升高意味着器件的载流子浓度会降低,器件的性能也会下降^[7].为克服掺杂瓶颈,项目提出通过共掺杂方法在材料中形成杂质能带,降低杂质电离能以提高载流子浓度和半导体器件性能.例如,通过理论计算预测在镁重掺杂的InGaN/GaN多量子阱蓝光LED(发光二极管)器件中,如果材料在氧气中退火,在价带顶形成由Mg_{Ga}+O_N复合体所形成的杂质能带,降低Mg_{Ga}受主在GaN中的电离能,进一步激活Mg_{Ga}受主,从而提高LED的电致发光效率^[8].图4是计算的纯GaN和掺入Mg_{Ga}+O_N复合体后的态密度作为能量的函数.由图可见,掺入Mg_{Ga}+O_N复合体后,在GaN价带顶上方形成一个宽约0.042 eV的杂质带.

图5是具有100 nm厚p型层的InGaN LED的电致发光谱(EL),不同曲线对应于在不同气氛下退火样品的结果.由图可见,随着退火环境中O₂含量的增

图3 (网络版彩色)理论计算的空穴注入闪锌矿结构ZnO后的磁矩和极化能量^[3]

Figure 3 (Color online) Magnetic moments and polarization energy of hole-injected ZnO in zinc blende structure^[3]

图4 (网络版彩色)纯GaN和掺入Mg_{Ga}+O_N复合体后的态密度作为能量的函数^[8]

Figure 4 (Color online) Calculated total DOS for supercells of pure GaN and GaN containing Mg_{Ga}+O_N complexes^[8]

加, EL信号大大增强了。

结合理论预测, 项目设计了多量子阱器件结构, 实验结果成功地证实了该方法可以有效提高LED的发光效率^[8]。

5 新型二维材料掺杂与新奇量子效应

自石墨烯被成功制备以来, 二维材料研究在近十几年间发展迅速。它们表现出诸多独特的物理性质, 如零质量载流子、高迁移率、强激子效应、量子限域、能谷极化等等, 在未来的电子、信息、能源等领域具有巨大的应用潜力。本项目针对两类新型的二维半导体材料, 即过渡金属硫化物以及石墨炔, 开展系统研究, 发现了一系列新奇物理现象和掺杂机理。在国际上首次计算了单层硫化钼系半导体MX₂的带阶(M=Mo, W; X=S, Se, Te), 发现MoX₂/WX₂异质结具有II类带阶, 并且从原子轨道能级角度阐明了II类带阶的形成机理^[9]。图6是计算的MoX₂/WX₂异质结(X=S, Se, Te)导带边和价带边的能量排列, 由图可见, MoX₂/WX₂异质结具有II类带阶, 也就是WX₂的导带边和价带边都高于MoX₂的。

II类带阶能够有效分离电子和空穴, 减少载流子复合几率, 增加载流子寿命。揭示了MX₂异质结构在光电和光伏器件方面的广阔应用前景。系统研究了应变对于二维半导体MoS₂电子结构的影响, 发现了直接带隙-间接带隙半导体和半导体-金属两个有趣的特性转变现象^[10], 对于MoS₂材料性能的应变调控具有重要价值。图7(a)是应变能 E_s 和带隙 E_g 随应变变量

图5 具有100 nm厚p-型层的InGaN LED的电致发光谱(EL), 不同曲线对应于在不同气氛下退火样品的结果^[8]

Figure 5 The electroluminescence (EL) spectra of InGaN LED with a 100-nm-thick p-type layer annealed in different atmospheres^[8]

图6 计算得到的单层MX₂(M=Mo, W; X=S, Se, Te)导带边和价带边的能级位置. 实线和虚线分别代表Perdew-Burke-Ernzerhof泛函(PBE)和Heyd-Scuseria-Ernzerhof杂化泛函(HSE06)计算结果^[9]

Figure 6 Calculated band alignment for MX₂ (M=Mo, W; X=S, Se, Te) monolayers. Solid lines are obtained by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional, and dashed lines are obtained by Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional (HSE06)^[9]

ε 的变化, 这里的应变是在二维平面内的均匀应变; 图7(b)是电子和空穴有效质量 m_e 和 m_h 随应变的变化。由图7(a)可见, 随着 ε 的增大, 应变能逐渐增加, 而带隙不断减小, 当 $\varepsilon \approx 0.10$ 时趋于0。这个变化还伴随着两个特征的转变, 当 $0.01 \leq \varepsilon \leq 0.09$ 时, MoS₂变成间接带隙。而当 $\varepsilon \geq 0.1$ 时, 它变成金属。由图7(b)可见, 空穴有效质量 m_h 在 $\varepsilon = 0.01$ 处也有突变。

相应的结果被国际上多个实验研究组所证实, 并被诺贝尔奖得主、二维材料研究领域的开创者Geim和Novoselov教授的多个工作所引用^[11-13]。

图7 MoS₂应变能 E_s 和带隙 E_g 随应变变量 ε 的变化(a)与电子和空穴有效质量 m_e 和 m_h 随应变的变化(b)^[10]

Figure 7 The variations of strain energy and band gap of MoS₂ with strain (a) and the variations of the effective mass of electron (m_e) and hole (m_h) of MoS₂ with strain (b)^[10]

石墨炔是继石墨烯之后发现的又一类碳的同素异形体. 它们具有特殊的电子结构及类似半导体硅的优异性能. 本项目系统研究了新型材料石墨炔的力学、光学性质, 得到了石墨炔的力学参数并发现其光吸收的各向异性和带隙的应变可控性^[14]. 此外, 还研究了石墨炔的Ca掺杂改性, 并发现Ca掺杂的石墨炔不会引起团簇现象, 可应用于高效储氢^[15], 性能优于石墨烯, 成果被石墨炔的发现者李玉良院士相关研究引用.

6 小结

在自然界存在的半导体只有有限的几种, 几十年来人们不断地在半导体物理、材料、器件研究方面取得突破性的进展, 使得半导体成为今天信息革命的基础, 其中掺杂是调制半导体性质的一条重要途

径, 现在这类工作已经被统称为“杂质工程”. 本项目在新型半导体深能级掺杂机制的理论研究方面做了大量创新性的工作. 项目成果被国际知名学者(包括诺贝尔奖获得者、美国/欧洲科学院院士等)作为领域重要进展写入专著或综述论文, 提出多项理论预测被国际一流实验所证实, 首次提出多项概念和方法被国际知名学者所采用. 8篇代表性论文发表于*Phys Rev Lett*, *Phys Rev B*, *Appl Phys Lett*等高水平期刊, SCI(science citation index)他引1490次, 其中5篇入选ESI(externally specified index)高被引论文榜. 获授权国家发明专利6项, 部分工作被*NPG Asia Materials*选为“亮点论文”, 两篇论文入选“2009年中国最有影响的百篇国际学术论文”. 这些工作对半导体掺杂理论的发展, 新一代纳米器件和第三代半导体器件的结构设计以及性能预测将起到重要的指导作用.

参考文献

- 1 Gai Y Q, Li J B, Li S S, et al. Design of narrow-gap TiO₂: A passivated-codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 036402
- 2 Cho I S, Lee C H, Feng Y, et al. Codoping titanium dioxide nanowires with tungsten and carbon for enhanced photoelectrochemical performance. *Nat Commun*, 2013, 4: 1723
- 3 Peng H W, Xiang H J, Wei S H, et al. Origin and enhancement of hole-induced ferromagnetism in first-row d⁰ semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 017201
- 4 Peng H W, Li J B, Li S S, et al. Possible origin of ferromagnetism in undoped anatase TiO₂. *Phys Rev B*, 2009, 79: 092411
- 5 Martínez-Boubeta C, Beltrán J I, Balcells L I, et al. Ferromagnetism in transparent thin films of MgO. *Phys Rev B*, 2010, 82: 024405
- 6 Li S S, Xia J B. Binding energy of a hydrogenic donor impurity in a rectangular parallelepiped-shaped quantum dot: Quantum confinement and stark effects. *J Appl Phys*, 2007, 101: 093716
- 7 Li J B, Wei S H, Li S S, et al. Origin of the doping bottleneck in semiconductor quantum dots: A first-principles study. *Phys Rev B*, 2008, 77: 113304
- 8 Ma P, Gai Y Q, Wang J X, et al. Enhanced electroluminescence intensity of InGaN/GaN multi-quantum-wells based on Mg-doped GaN annealed in O₂. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 102112
- 9 Kang J, Tongay S, Zhou J, et al. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 012111
- 10 Yue Q, Kang J, Shao Z Z, et al. Mechanical and electronic properties of monolayer MoS₂ under elastic strain. *Phys Lett A*, 2012, 376: 1166–1170
- 11 Withers F, Del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, et al. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures. *Nat Mater*, 2015, 14: 301–306
- 12 Binder J, Withers F, Molas M R, et al. Sub-bandgap voltage electroluminescence and magneto-oscillations in a WSe₂ light-emitting van der Waals heterostructure. *Nano Lett*, 2017, 17: 1425–1430
- 13 Rice C, Young R J, Zan R, et al. Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain-induced phonon shifts in monolayer MoS₂. *Phys Rev B*, 2013, 87: 081307(R)
- 14 Kang J, Li J B, Wu F M, et al. Elastic, electronic, and optical properties of two-dimensional graphyne sheet. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 20466
- 15 Li C, Li J B, Wu F M, et al. High capacity hydrogen storage in Ca decorated graphyne: A first-principles study. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 23221

Summary for “新型半导体深能级掺杂机制研究”

Doping mechanism in novel semiconductor materials

Jingbo Li*, Yanqing Gai, Jun Kang, Shu-Shen Li & Jian-Bai Xia

Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China

* Corresponding author, E-mail: jbli@semi.ac.cn

Doping is a key technology in modern semiconductor industry. With reduced size of semiconductor devices, quantum effect becomes significant, and the classic theory for device design will no longer be valid. Thus the traditional doping technology is facing a great challenge. On the other hand, the third generation wide-gap semiconductors like GaN, ZnO and TiO₂ have great application potential in optoelectronics and microelectronics due to their wide band gap, direct gap character and good stability. However, there is a doping bottleneck on the p-type doping of these materials. In the field of application of semiconductor technology, doping mechanism in photocatalysis, spintronic materials, and novel two-dimensional (2D) semiconductors are also the frontier of research. The research in this project focuses on the above key topics. The primary discoveries include the follows: (i) Based on first-principles band structure calculations and analysis of the band-edge wave function characters, we proposed that passivated (Mo+C)-doped TiO₂ is a strong candidate for hydrogen production through water splitting. The results received highly attention from the experts in the field of photocatalysis, and the feasibility was confirmed by recent experimental studies. (ii) We discovered that the presence of spontaneous magnetization in nitrides and oxides with sufficient holes is an intrinsic property of these first-row d⁰ semiconductors. The origin and enhancement of such hole-induced ferromagnetism is studied, which suggested new possibility of preparing non-magnetically doped spintronic semiconductor devices. (iii) We systematically studied the doping mechanism and bottleneck of donor and acceptor impurities in quantum dots and quantum wires. Due to the effect of quantum confinement effect, the energy of the conduction band minimum (CBM) increases whereas that of the valence and maximum (VBM) decreases. We found that defect formation energy and transition energy level increase when the size of the quantum dot (QD) decreases, leading to the self-purification effect and degrade the performance of devices. Focused on this problem, we proposed the approach of overcoming the doping bottleneck in nanostructures, and developed a model to describe the quantum Stark effect in hole impurity state of quantum dots. These works promoted the research in the application of nano-devices. (iv) For the first time, the band alignment between two-dimensional transition-metal dichalcogenides MX₂ (M=Mo, W; X=S, Se, Te) is calculated. We predicted the type-II band alignment in MoX₂/WX₂ heterostructures. In addition, direct-indirect gap transition and semiconductor-metal transition in strained MoS₂ is observed. Moreover, we studied the mechanical, optical properties and band gap modulation of graphyne, a new allotrope of carbon, and discovered that Ca-doped graphyne had high capacity of hydrogen storage.

The project has attracted great attentions, and the related publications are highly cited by researchers all over the world. These works bring better understanding of semiconductor doping theory, and have important scientific value for the device design and property prediction of new generation semiconductors and nano-devices.

first-principles calculations, deeply doping mechanism, d⁰ ferro-magnetism, doping bottle-neck, two-dimensional semiconductors

doi: 10.1360/N972017-01266