

# 中子嬗变掺杂前后 Ge 纳米晶的结构和性质\*

陈青云<sup>1)2)3)</sup> 孟川民<sup>2)</sup> 卢铁城<sup>1)†</sup> 徐 明<sup>3)‡</sup> 胡又文<sup>1)</sup>

1) (四川大学物理学院教育部辐射物理技术重点实验室, 成都 610064)

2) (中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理国防重点实验室, 绵阳 621900)

3) (四川师范大学物理与电子工程学院固体物理研究所低维结构物理实验室, 成都 610068)

(2009 年 11 月 24 日收到; 2009 年 12 月 30 日收到修改稿)

采用第一性原理计算模拟 Ge 纳米晶在中子嬗变掺杂 (NTD) 后受空位、O 和 As 杂质的影响. 结果表明, 退火方法引入的 O 并不能消除纳米晶中的辐照致空位缺陷的影响, 而 NTD 产生的 As 掺杂能补偿这些空位缺陷并消除禁带中产生的杂质能级, 从而改善半导体掺杂性能. 计算还发现, 由于较高的电负性, 纳米晶中 O 对 Ge 原子较强的吸附作用阻止了空位的形成, 导致与缺陷相关的非辐射发光中心的浓度减小, 发光效率提高, 因此中子辐照掺杂前的高温退火处理是非常有必要的. 计算较好地解释了已报道的实验结果.

**关键词:** Ge 纳米晶, 中子嬗变掺杂, 第一性原理, 空位缺陷

**PACC:** 7115M, 7125W, 7155E

## 1. 引 言

Si 是本身不发光的间接带隙半导体, 但是纳米尺度的 Si 因量子限制效应其带隙由间接带隙转变为直接带隙, 能够产生有效的可见光发光<sup>[1]</sup>. 相对 Si 纳米晶, Ge 纳米晶有更强的量子限制效应, 且在大规模集成电路、硅基光电子器件方面有潜在的应用, 近年来引起人们广泛的关注<sup>[2-5]</sup>. 一些研究组采用离子注入<sup>[6,7]</sup>、激光脉冲沉积<sup>[8,9]</sup>、磁控溅射<sup>[10]</sup>等方法已将 Ge 纳米晶成功嵌入到 SiO<sub>2</sub>, Si, AlN, 石英玻璃等宿主材料中, 并观察到强的光致或电致发光. 目前, 大量理论研究偏向于不同尺寸 H 钝化 Ge 纳米晶的光学性质以及发光随纳米晶尺寸的变化<sup>[11-15]</sup>, 量子尺寸效应被认为是 Ge 纳米晶有效发光的机理之一.

掺杂是改变材料性能的有效方法<sup>[16-21]</sup>, 例如 Mn 掺杂 Ge 纳米线在铁磁材料中有潜在的应用, 已引起人们的关注<sup>[22-25]</sup>. 由于受掺杂浓度和杂质分布均匀性难以控制的影响, 掺杂 Ge 纳米晶的报道相对较少. 我们知道, NTD 技术是借助反应堆或激光

技术产生中子辐照使其嬗变实现掺杂, 不同的 Ge 同位素在中子辐照后可以分别嬗变为 As, Ga 和 Se 等实现 p 型和 n 型掺杂, 其优点是可以控制辐照的时间来改变掺杂的浓度, 同时还可以得到均匀掺杂的材料<sup>[26]</sup>, NTD 技术在体材料 Ge<sup>[27]</sup>, GaAs<sup>[26]</sup>和 Si<sup>[28,29]</sup>中都实现了均匀掺杂. Grun 等<sup>[29]</sup>对 Si 进行掺杂研究, 指出 NTD 是一种无热低能耗的有望取代热退火的掺杂方法, 研究发现中子辐照后材料的电活性更加均匀.

在前面的工作中我们用 NTD 技术对 SiO<sub>2</sub> 基底中镶嵌的 Ge 纳米晶进行掺杂, 在样品中成功观察到 As 的 K $\alpha$  线, 实现了精确掺杂, 研究发现掺杂后 Ge 纳米晶的发光强度增强<sup>[30-33]</sup>. 材料制备过程中, 无论是采用 NTD 还是其它的制备方法都不可避免会有空位或悬键等缺陷, 退火是消除这些缺陷确保高强度发光的方法之一. 相对于 Si, 空位在 Ge 中有更小的 Jahn-Teller (JT) 扭曲能量, 形成能更小, 如何减小这一对发光不利的辐照致电子陷阱的影响还需进一步的实验和理论研究; 此外, NTD 方法用于 Ge 纳米晶上的研究较少, 其发光机理尚不明确.

本文采用密度泛函理论在局域密度近似下模

\* 国家自然科学基金委-中国工程物理研究院联合基金 (批准号: 10376020), 教育部新世纪优秀人才培养计划基金 (批准号: NCET-04-0874) 和四川省青年科技基金 (批准号: 08ZQ026-025) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lutiecheng@scu.edu.cn

‡ 通讯联系人. E-mail: hsuming\_2001@yahoo.com.cn

拟 Ge 纳米晶在 NTD 制备环境中受空位、O 和 As 杂质的影响,结果表明,热处理引入的 O 并不能消除纳米晶中的辐照致空位缺陷的影响,但是 As 掺杂能补偿这些空位缺陷并消除禁带中产生的杂质能级,改善半导掺杂性能.但是可以利用 O 与 Ge 原子之间的吸附作用来阻止 Ge 纳米晶中空位的形成,减少不利纳米晶发光的非辐射中心.

## 2. 模型及计算方法

所有计算工作是由基于密度泛函理论 (DET) 程序 DEMOL<sup>[34]</sup> 完成,该程序采用共轭梯度修正和离域内坐标,能在大分子、团簇进行结构优化和性质计算<sup>[35]</sup>,计算中电子的交换关联能采用局域密度近似 (LDA) 下的 PWC<sup>[36]</sup> 方法处理.采用有效核赝势 (EPC)<sup>[37]</sup> 来描述离子实与价电子间的相互作用,原子轨道基本设置采用双数字型基组 (DN),优化过程中的能量收敛标准为  $1 \times 10^{-4}$  a. u.. 为了验证计算方法的可靠性对体相 Ge 进行优化,所得的晶格常数与实验和其他计算结果接近(如表 1 所示).

表 1 计算体 Ge 的晶格常数,与实验和其他理论比较

	晶格常数			带隙/eV
	a/nm	b/nm	c/nm	
本文	0.569	0.569	0.569	0
理论 <sup>[14]</sup>	0.565	0.565	0.565	0
实验 <sup>[38]</sup>	0.566	0.566	0.566	-

体相 Ge 为闪锌矿结构,模型构建是从一个 Ge 原子开始,依照体 Ge 的键长和键角来增加最近邻原子,通过这种方法分别得到 1, 5, 29, 35, 87, 147 个 Ge 原子的近球形纳米晶,对应的 Ge 纳米晶的半径分别为 0, 0.6, 1.0, 1.1, 1.5, 1.8 nm, 随后所有外层未成键的 Ge 都用 H 来饱和,以模拟纳米晶被嵌入到高的势垒和量子限制条件下,几乎所有的第一性原理和经验方法用在 Si 和 Ge 的计算模拟中都是采用 H 钝化<sup>[11-14, 39]</sup>. 能量计算采用简单立方超元胞,该超元胞的尺寸对应的体材料的原子个数为 512 个,较大的超元胞能保证相邻纳米晶间的真空间隔大于  $5 \text{ \AA}$ <sup>[40]</sup>,但同时会增加计算量. 分别用空位、O 和 As 掺杂对 Ge<sub>87</sub>H<sub>76</sub> (1.5 nm) 中不同位置的 Ge 进行空位掺杂(如图 1),先确定对应的能量最低位置,然后模拟 NTD 制备条件下多杂质共存时纳米晶的结构并对其性质进行研究.

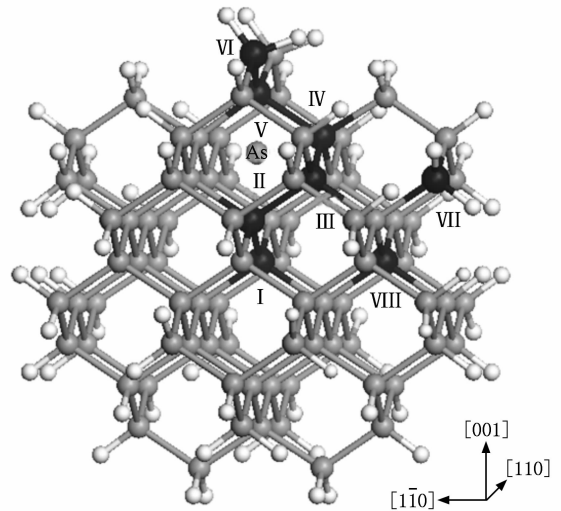


图 1 Ge 纳米晶 (1.52 nm) 结构及掺杂位置

## 3. 计算结果及讨论

### 3.1. 未掺杂 Ge 纳米晶

#### 3.1.1. 不同尺寸未掺杂 Ge 纳米晶的带隙变化

量子尺寸效应在 H 钝化 Ge 纳米晶中表现出明显的效果,随着纳米晶尺寸的减小其光学带隙大大超过体 Ge 的带隙 0.68 eV, 不同的理论预测和实验结果如图 2 所示,虽然这些计算方法存在各自的局限性,如局域密度近似 (LDA) 计算的带隙都会偏小,有效质量近似 (EMA) 在计算纳米尺度材料时都会高估材料的带隙,而紧束缚近似 (TB) 计算小尺寸纳米晶的有效性有待验证<sup>[14]</sup>,但所有的计算有一个共同点,就是随纳米晶尺寸的减小光学带隙增

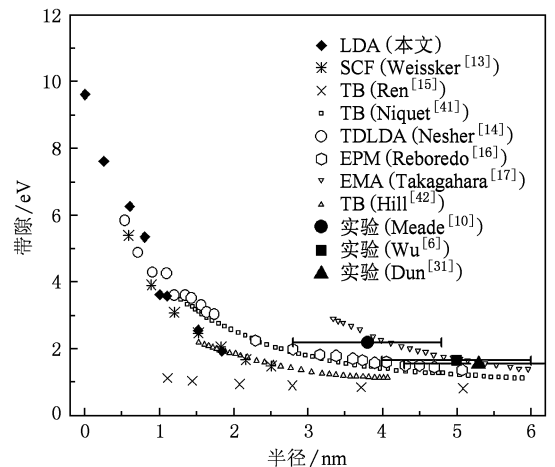


图 2 Ge 纳米晶带隙随尺寸变化,与理论和实验比较

大. 本文计算所得到的态密度所对应的价带与导带间的光学带隙值与 Weissker 等<sup>[13]</sup>用  $\Delta$  自洽场方法 ( $\Delta$ SCF) 的计算值接近. 这些曲线变化规律对理解 Ge 纳米晶的发光机理具有理论指导意义.

### 3.1.2. 未掺杂 Ge 纳米晶的态密度

纯的 Ge87H76 纳米晶呈  $Td$  对称, 优化后键长从中心原子与次近邻原子间的平均键长 2.570 Å 逐渐减小到最外层 Ge—Ge 键平均键长 2.538 Å. 为了便于讨论掺杂前后电子结构的变化, 图 3 给出了 Ge87H76 的中 Ge 和 H 的分态密度图, 横坐标原点选在费米能级. 从图中可以看出, 整个体系的态密度可以分为三个部分, 导带主要来自于 Ge 的  $4s^2$  和  $4p^2$  电子态, 上价带主要来自于 Ge  $4p^2$  和 H  $1s^1$  电子态, 而较低能量的下价带则是以 Ge  $4s^2$  电子态为主, Ge  $4p^2$  电子态趋于占据高能态. 从整个价带的分布来看 Ge87H76 的共价性较强而离子性较弱, 费米面进入价带, 说明处于费米面附近的第一个有电子填充的能带, 即价带的填充是不满的, 有电子和空穴态出现. 由于计算采用基于基态理论的密度泛函理论, 计算的带隙偏小是正常的, 并不影响对它们的定性的比较, 计算得到 Ge87H76 的带隙约为 2.56 eV.

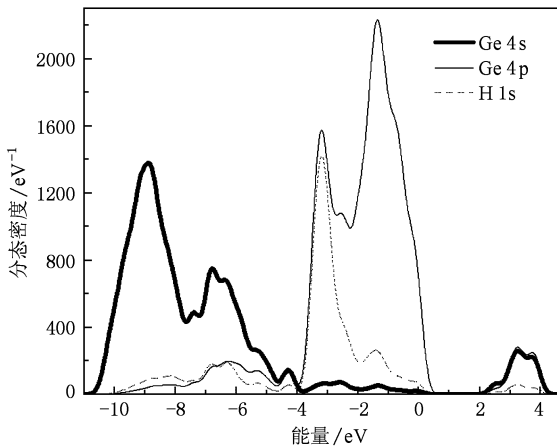


图 3 Ge87H76 的分态密度图

## 3.2. 空位、O 和 As 单掺杂 Ge 纳米晶

### 3.2.1. 单掺杂 Ge 纳米晶的结构和形成能

图 4 为空位和 O 原子分别在不同位置形成替代掺杂的形成能随替代位置与中心原子间的距离的变化关系, 虚线把指向不同面和顶点方向的一些掺杂位置连接起来以便于观察, 形成能  $E_f$  由

$$E_f = E_{nc}^d + \mu_{Ge} - E_{nc} - \mu_d \quad (1)$$

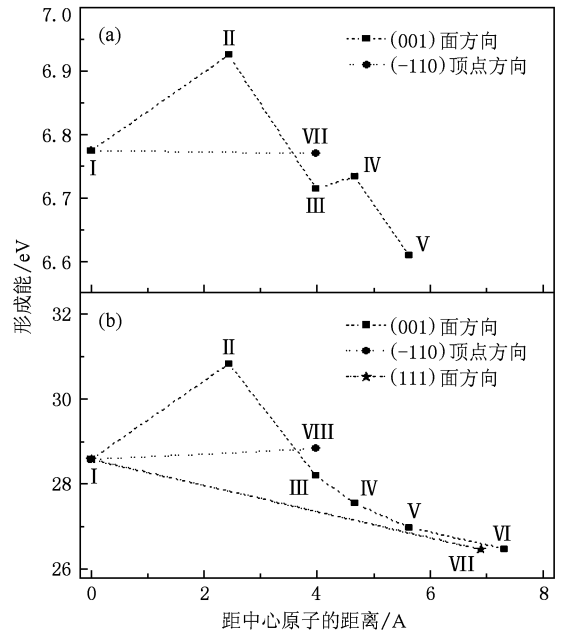


图 4 Ge87H76 的掺杂形成能 (a)空位替代; (b)O 替代

公式给出, 其中  $E_{nc}^d$  为空位或掺杂后纳米晶的总能量,  $E_{nc}$  为纯净纳米晶的总能量,  $\mu_{Ge}$  为单个 Ge 原子的化学势,  $\mu_d$  为单个杂质原子的化学势 (该值在空位取代时为 0). 空位形成能最低对应为 Ge 纳米晶亚表面位置 V 缺失 Ge 原子时, 空位形成后所有与空位最近邻原子的 Ge—Ge 键的平均键长为 2.597 Å, 形成空位前这些键的平均键长是 2.535 Å, 空位形成后被拉长了 6.23%, 此时对应最大的 JT 扭曲. 我们比较了在其他位置形成空位前后这些键的平均键长的拉伸比, 在中心位置 I 拉伸了 3.76%, 在 II 位置拉伸了 1.80%, 这些值刚好与空位的形成能相对应, 拉伸比越大形成能越小. 位置 V 在整个纳米晶中处在高对称性位置, 局部与近邻的 Ge 原子形成  $C_2v$  对称, 空位在该处形成后允许有较大的结构弛豫发生, 便于形成稳定的空位掺杂结构.

O 原子在 Ge87H76 表面位置 VII 取代 Ge 原子形成 Ge86O1H76 的情况下 O 掺杂形成能最低, 其他情况下, 无论在 Ge87H76 表面用 O 原子取代 H 原子形成局部区域的 Ge—O, Ge=O 或 Ge—O—Ge 结构, 还是在间隙位置 O 掺杂, 形成能均比在位置 VII 处 O 替代掺杂时高, 而在之前的 Si 纳米晶 O 表面钝化的计算建模中<sup>[39,43]</sup>并没有先考虑这种差别, 在后面的计算中选取的 O 替代位置为 VII, 对应为最稳定的 O 掺杂结构.

与空位和 O 情况不同, As 掺杂情况下间隙位置

掺杂形成能比替位掺杂时小, As 掺杂最稳定的位置在与中心原子相邻的笼形区域内(如图 1 所示), 该笼形区域是局部中心对称结构. 该对称中心与纳米晶的中心原子间的距离为  $2.89 \text{ \AA}$  (如表 2 参考值), As 原子在间位掺杂时是被放入该点, 结构优化弛豫后 As 向背离中心原子方向移动, 稳定时与中心原子的距离增大到  $3.13 \text{ \AA}$ , 把 As 换成 O 后发现该距离相反减小至  $2.04 \text{ \AA}$ , 比较几种情况下周围原子的平均键长发现: 未掺杂时平均键长为  $2.56 \text{ \AA}$ , As 和 O 引入后分别为  $2.68 \text{ \AA}$  和  $2.55 \text{ \AA}$ . 为了进一步验证这一差异, 对 As 和 O 在 IV 位置替位掺杂情况进行比较, 掺杂前该位置与中心原子的距离为  $4.69 \text{ \AA}$ , As 和 O 掺杂后分别是  $4.74 \text{ \AA}$  和  $4.45 \text{ \AA}$ , 与周围原子间的平均键长由原来的  $2.55 \text{ \AA}$  分别变为  $2.61 \text{ \AA}$  和  $2.23 \text{ \AA}$  (表 2). 说明 O 与 Ge 原子之间吸附作用较强, 而同一周期的 As 与 Ge 原子的排斥效果明显, 这可能与 O 较高的电负性(3.5)有关.

表 1 As 和 O 掺杂前后杂质原子与中心原子的距离( $d$ ), 杂质周围原子成键的平均键长( $L$ )

	间位掺杂		替位掺杂	
	$d/\text{\AA}$	$L/\text{\AA}$	$d/\text{\AA}$	$L/\text{\AA}$
参考值	2.89	2.56	4.69	2.55
As 掺杂	3.13	2.68	4.74	2.61
O 掺杂	2.04	2.55	4.45	2.23

### 3.2.2. 空位、O 和 As 单掺杂前后 Ge 纳米晶的态密度

NTD 方法对 Ge 纳米晶的研究比较少, 因此模拟 NTD 环境下 As 掺杂对 Ge 纳米晶的影响, 对澄清其发光机理非常有必要. 中子辐照过程中快中子与 Ge 原子碰撞使其离开原来的晶格位置, 纳米晶在进行二次退火过程中会引入 O 杂质, 因此, 空位、O 和 As 都会对材料的发光有影响, 如图 5 为空位、O 和 As 等单杂质掺杂前后 Ge87H76 的总态密度变化, 引入空位缺陷后在禁带产生新杂质峰, 这些杂质峰会使得纳米晶的带隙减小, 这些电子陷阱的存在减小了电子空穴对的光子吸收及复合, 可见光波段的发光强度减小; O 单独掺杂前后 Ge 纳米晶的态密度变化不大; As 单独掺杂时费米面向导带方向发生较大的迁移, 说明 As 是 Ge 纳米晶的有效的 n 型掺杂剂, 但同时也有新的杂质能级出现.

## 3.3. 空位、O 和 As 共掺杂 Ge 纳米晶

### 3.3.1. 掺杂前后 Ge 纳米晶的态密度

在 P 掺杂 Si 纳米晶<sup>[21]</sup> 和  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  纳米晶<sup>[44]</sup>

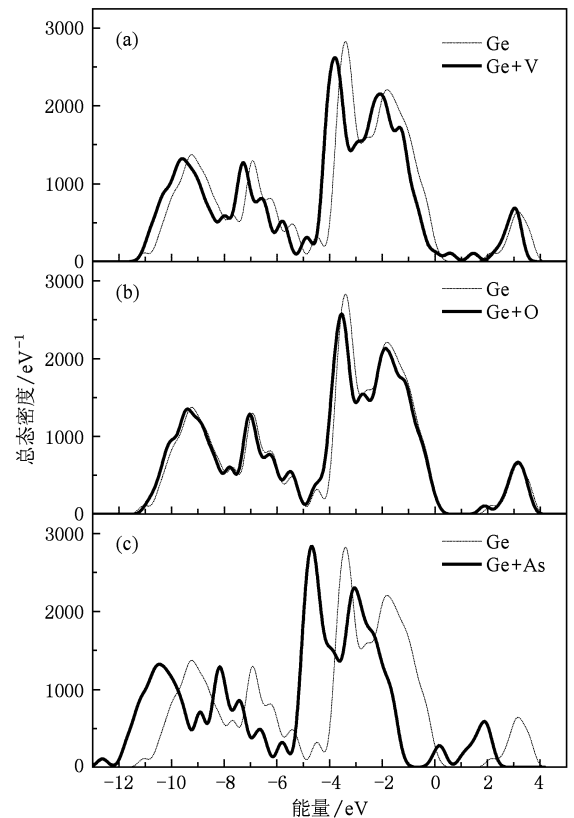


图 5 单掺杂前后 Ge87H76 的总态密度 (a) 空位(V)替代前后; (b) O 替代前后; (c) As 替代前后

中, 因 P 杂质对 Si 和 Ge 悬键的钝化使发光强度增强, 进一步增大 P 的浓度又观察到发光减弱的现象. 之前我们在对 As 掺杂 Ge 纳米晶 NTD 研究过程中也有相似的变化趋势, 具体实验条件下空位和退火引入的 O 等多种因素对发光都存在影响, 因此对空位、O 和 As 同时存在情况下的 Ge 纳米晶进行多掺杂模拟, 掺杂位置选取前面讨论的各种杂质存在的最稳定位置. 图 6(a) 比较了空位存在情况下 O 和 As 对 Ge87H76 纳米晶的总态密度的影响, 发现 O 并不能消除空位的影响, 相反会在禁带产生更多的杂质能级. 对图 6(b) 中曲线的比较说明 As 能钝化空位缺陷, 掺 As 后空位在禁带中产生的两个缺陷能级消失, 同时费米面移动, 总态密度与原来纯 Ge87H76 的总态密度基本重合. 从图 6(c) 可以看出在有空位和 As 存在情况下 O 的加入并没有使总态密度发生明显改变, 进一步说明了 As 对纳米晶中空位缺陷的重要补偿作用, O 的补偿效果不是很明显. 比较图 5(c) 和图 6(b) 发现在有空位和无空位存在情况下加入 As 后费米能级的迁移是不同的, 说明 As 掺杂前杂质能态的存在也会影响掺杂的效果.

Hoffmann<sup>[45]</sup>研究了 NTD 对硅和其他半导体材料的影响,指出中子嬗变可以使费米能级随中子嬗变程度而迁移,文中指出费米能级并非是随与中子嬗变掺杂程度的一个线性关系,其公式为

$$n + \sum_i X_i f(E_i - E_F) + Df(E_D - E_F) - n_i^2/n = C_0 + D, \quad (2)$$

式中,  $n$  为自由电子的浓度,  $n_i$  为半导体的本征浓度,  $E_i$  为缺陷能级,  $X_i$  为缺陷能级的浓度,  $E_F$  为费米能级,  $E_D$  为掺杂能级,  $D$  为中子嬗变掺杂浓度,  $C_0$  为中子辐照之前的杂质浓度. 由(2)式可以看出嬗变掺杂后费米能级  $E_F$  的变化与嬗变掺杂前存在的缺陷或其他杂质浓度  $C_0$  有关,文中指出费米能级随中子嬗变程度呈现阶梯状变化的关系,当杂质能级与本身的缺陷相当时,费米能级位置不再发生改变,As 与 Ge 是相邻的同一周期元素,中子嬗变掺杂引入的 As 提供的有效载流子能钝化 Ge 空位缺陷,而退火引入的 O 外层电子不足以弥补这些缺陷所造成的电子缺失.

### 3.3.2. 掺杂前后 Ge 纳米晶的形成能

图 7 为多掺杂情况下 Ge 纳米晶的形成能的比较,三种情况相比较,间位 As 掺杂 (Ge + As) 形成能最小为  $-0.11$  eV,说明 As 掺杂后纳米晶更稳定;空位 (Ge + V) 次之为  $6.62$  eV;在纳米晶外层引入 O 原子 (Ge + O) 对应的形成能最大为  $26.46$  eV,说明 Ge 纳米晶与外围的 O 形成 Ge—O 键需要较大的能量支持,它的形成与退火有关.退火氧化后的 Ge 纳米晶 (Ge + O) 移去一个 Ge 原子得到空位和氧共存的结构 (Ge + V + O) 需要的能量为  $2.51$  eV,而在 As 间位掺杂 Ge 纳米晶 (Ge + As) 中移去一个 Ge 原子得到到空位和 As 共存结构 (Ge + V + As) 获得  $0.26$  eV 的能量. Markevich 等<sup>[46]</sup>通过实验检测到空位氧结合体 (VO) 的不稳定性,在 P, As, Sb 和 Bi 等掺杂后 Ge 中的 VO 浓度减小,空位被解放出来,与新引入的杂质原子重组形成空位 V 簇元素杂质对即所谓的  $E$  中心,本计算与该实验结果符合得很好. VO 较高的形成能一方面说明了 VO 的不稳定性,可能与我们前面讨论的 O 与 Ge 原子间的吸附作用相关, O 可以阻止纳米晶在 NTD 过程中 Ge 原子的逃逸,减小空位的浓度;另一方面, (V + As) 结构低的形成能说明了 As 的引入在某种意义上促进了 Ge 纳米晶中空位的形成,因此为了减小 Ge 原子的缺失,可以在辐照之前对纳米晶进行较高温度的退火处理,利用 O 与 Ge 原子之间的吸附效果来减

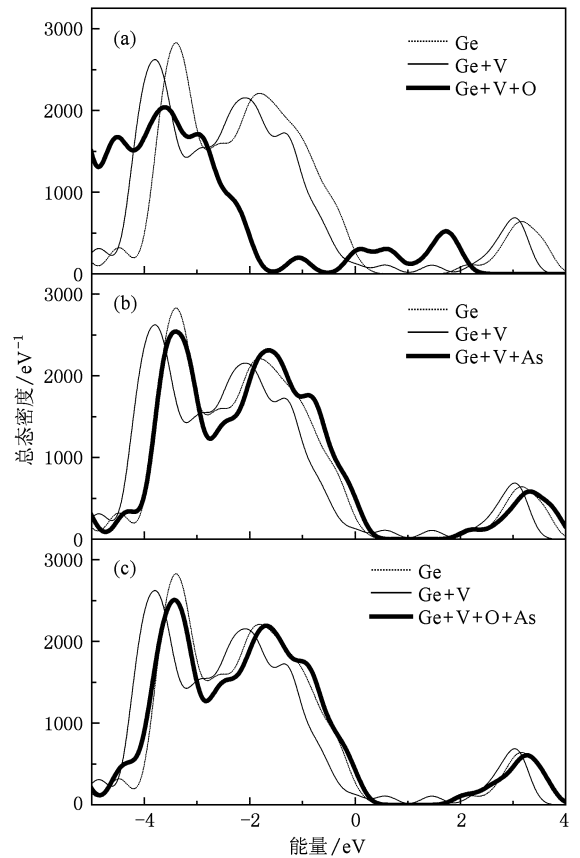


图 6 多掺杂情况下 Ge87H76 的总态密度比较 (a) 空位 (V) 和 O 同时存在; (b) 空位 (V) 和 As 同时存在; (c) 空位 (V)、O 和 As 同时存在

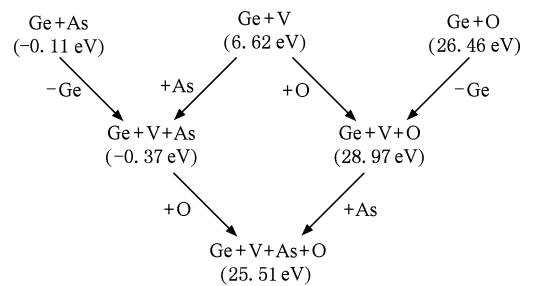


图 7 多掺杂情况下 Ge87H76 的形成能

小 Ge 纳米晶中空位的形成概率,减小不利纳米晶发光的非辐射中心的浓度.

## 4. 结 论

本文采用密度泛函理论在局域密度近似下,模拟 Ge 纳米晶在 NTD 制备环境下,受空位、O 和 As 杂质的影响,结果表明,Ge 纳米晶中空位、O 和 As

最稳定的存在位置分别是亚表面、表面及间隙位置,对多种杂质存在情况下纳米晶的研究表明,退火方法引入的 O 并不能消除纳米晶中的辐照致空位缺陷的影响,而 As 掺杂能补偿这些空位缺陷,消除禁带中产生的杂质能级,可以提高载流子的浓度

改善半导掺杂性能. 由于较高的电负性,纳米晶中的 O 对 Ge 原子有较强的吸附作用,阻止了空位的形成,减小了纳米晶中与缺陷相关的非辐射发光中心的浓度,因此中子辐照掺杂前的高温退火是非常有必要的.

- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Pavesi L, Dal N L, Mazzoleni C, Franzò G, Priolo F 2000 *Nature* **408** 440
- [3] Klimov V I, Ivanov S A, Nanda J, Achermann M, Bezel I, McGuire J A, Piryatinski A 2007 *Nature* **447** 441
- [4] Godefroy S, Hayne M, Jivanescu M, Stesmans A, Zacharias M, Lebedev O I, Van T G, Moshchalkov V V 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 174
- [5] Dinh L N, Chase L L, Balooch M, Siekhaus W J, Wooten F 1996 *Phys. Rev. B* **54** 5029
- [6] Wu X L, Gao T, Siu G G, Tong S, Bao X M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2420
- [7] Zhang J Y, Ye Y H, Tan X L 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2459
- [8] Hassan K M, Sharma A K, Narayan J, Muth J F, Teng C W, Kolbas R M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1222
- [9] Ngiam S T, Jensen K F, Kolenbrander K D 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 8201
- [10] Maeda Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1658
- [11] Weissker H C, Furthmüller J, Bechstedt F 2002 *Phys. Rev. B* **65** 155327
- [12] Weissker H C, Furthmüller J, Bechstedt F 2002 *Phys. Rev. B* **65** 155328
- [13] Weissker H C, Furthmüller J, Bechstedt F 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115310
- [14] Neshet G, Kronik L, Chelikowsky J R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035344
- [15] Ren S Y 1994 *Solid State Commun.* **89** 587
- [16] Xu X F, Shao X H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1908 (in Chinese) [徐新发、邵晓红 2009 物理学报 **58** 1908]
- [17] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈 琨、范广涵、章 勇、丁少锋 2008 物理学报 **57** 3138]
- [18] Guo J Y, Zheng G, He K H, Chen J Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3740 (in Chinese) [郭建云、郑 广、何开华、陈敬中 2008 物理学报 **57** 3740]
- [19] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu Rong-Feng, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周 勋、徐 明、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [20] Dang S H, Li C X, Han P D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4137 (in Chinese) [党随虎、李春霞、韩培德 2009 物理学报 **58** 4137]
- [21] Fujii M, Yamaguchi Y, Takase Y, Ninomiya K, Hayashi S, 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1158
- [22] Arantes J T, Silva A J R da, Fazzio A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 115113
- [23] Poddar P, Sahoo Y, Srikath H, Prasad P N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 062506
- [24] Schmidt T M, Venezuela P, Arantes J T, Fazzio A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235330
- [25] Huang X, Makmal A, Chelikowsky J R, Kronik L 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 236801
- [26] Satoh M, Kuriyama K, Kawakubo T 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 3542
- [27] Itoh K M, Walukiewicz W, Fuchs H D, Beeman J W, Haller E E, Farmer J W, Ozhogin V I 1994 *Phys. Rev. B* **50** 16995
- [28] Beole S, Bonvicini V, Burger P, Casse G, Giubellino P, Idzik M, Kolojvari A, Rashevsky A, Riccati L, Vacchi A, Zampa N 2001 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **473** 319
- [29] Grun J, Manka C K, Hoffman C A, Meyer J R, Glembochi O J, Kaplan R, Qadri S B, Skelton E F 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1584
- [30] Dun S, Lu T, Hu Y, Hu Q, Yu L, Li Z, Huang N, Zhang S, Tang B, Dai J, Resnick L, Shlimak I 2008 *J. Lumin.* **128** 1363
- [31] Dun S, Lu T, Hu Y, Hu Q, You C, Huang N 2008 *Mater. Lett.* **62** 3617
- [32] Hu Y, Lu T, Dun S, Hu Q, Huang N, Zhang S, Tang B, Dai J, Resnick L, Shlimak I, Zhu S, Wei Q, Wang L 2007 *Solid State Commun.* **141** 514
- [33] Hu Y, Lu T, Dun S, Hu Q, You C, Chen Q, Huang N, Resnick L, Shlimak I, Sun K, Xu W, 2009 *Scrip. Mater.* **61** 970
- [34] Nigam S, Majumder C, Kulshreshtha S K 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7756
- [35] Jing Q, Zhang J, Wang Q L, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4477 (in Chinese) [井 群、张 俊、王清林、罗有华 2007 物理学报 **56** 4477]
- [36] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [37] Dolg M, Wedig U, Stoll, H, Preuss H 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 866
- [38] Asaduzzaman A M, Springborg M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 165406
- [39] Vasiliev I, Chelikowsky J R, Martin R M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 121302(R)
- [40] Ossicini S, Iori F, Degoli E, Luppi E, Magri R, Poli R, Cantele G, Trani F, Ninno D 2006 *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* **12** 1585

- [41] Niquet Y M, Allan G, Delerue C, Lannoo M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1182
- [42] Hill N A, Whaley K B 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1130
- [43] Puzder A, Williamson A J, Grossman J C, Galli G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 097401
- [44] Tshikiyo K, Tokunaga M, Takeoka S, Fujiib M, Hayashia S
- [45] Hoffmann H J 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 4070
- [46] Markevich V P, Hawkins I D, Peaker A R, Emtsev K V, Emtsev V V, Litvinov V V, Murin L I, Dobaczewski L 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235213

## The structures and properties of Ge nanocrystals before and after Neutron transmutation doping\*

Chen Qing-Yun<sup>1)2)3)</sup> Meng Chuan-Min<sup>2)</sup> Lu Tie-Cheng<sup>1)†</sup> Xu Ming<sup>3)‡</sup> Hu You-Wen<sup>1)</sup>

1) (*Department of Physics and Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

2) (*Key Lab for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

3) (*Laboratory for Low-dimensional Structure Physics, Institute of Solid State Physics School of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China*)

(Received 24 November 2009; revised manuscript received 30 December 2009)

### Abstract

The effects of vacant, O defects and As doping on the structures and properties of Ge nanocrystals (Ge-ncs) are investigated by using first-principles calculation based on the density functional theory (DFT). The calculation results indicate that the O defects induced by thermal annealing cannot compensate for the defects caused by neutron irradiation in Ge nanocrystals, while the introduction of As produced by neutron transmutation doping (NTD) will do the job. We also show that the strong attraction between O and Ge atoms inhibits the formation of vacant defects in Ge nanocrystals, and further improve the luminescent property of Ge-SiO<sub>2</sub> system. This suggests that it is necessary to perform thermal annealing for Ge-ncs structures before NTD. Our calculations well support our previous experimental results.

**Keywords:** Ge nanocrystals, neutron transmutation doping, first-principles, vacant defects

**PACC:** 7115M, 7125W, 7155E

\* Project supported by the NASF of NSFC-CAEP of China (Grant No. 10376020), the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-04-0874) and Sichuan Youth Science & Technology Foundation, China (Grant No. 08ZQ026-025).

† Corresponding author. E-mail: lutiecheng@scu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hsuming\_2001@yahoo.com.cn