

# 表面悬挂键导致硅纳米线掺杂失效机理的第一性原理研究\*

梁培<sup>1)†</sup> 刘阳<sup>1)</sup> 王乐<sup>1)2)</sup> 吴珂<sup>1)2)</sup> 董前民<sup>1)</sup> 李晓艳<sup>1)</sup>

1) (中国计量学院光学与电子科技学院, 杭州 310018)

2) (浙江大学信息学部, 杭州 310018)

(2011年9月7日收到; 2012年1月12日收到修改稿)

利用第一性原理方法, 本文计算了 B/N 单掺杂 SiNWs, 以及含有表面悬挂键的 B/N 单掺杂硅纳米线的总能和电子结构, 计算结果表明, 悬挂键的出现会导致单原子掺杂失效. 能带结构分析表明, B/N 掺杂的 H 钝化的 SiNWs 表现出正常的 p/n 特性, 而表面悬挂键 (dangling binding, DB) 的存在会导致 p 型 (B 原子) 或者 n 型 (N 原子) 掺杂失效; 其失效的原因主要是因为表面悬挂键所引入的缺陷能级俘获了 n 型杂质 (p 型杂质) 所带来的电子 (空穴); 利用小分子 (SO<sub>2</sub>) 吸附饱和悬挂键可以起到激活杂质的作用, 进而实现 Si 纳米线的有效掺杂.

**关键词:** 掺杂失效, 第一性原理, 硅纳米线, 悬挂键

**PACS:** 31.15.es, 31.15.Ve, 61.72.-y, 61.72.Bd

## 1 引言

硅纳米线 (silicon nanowires, SiNWs) 是一种新型的一维纳米材料, 其线体直径在 10 nm 左右, 内核一般是单晶硅, 外层有 SiO<sub>2</sub> 的包覆. SiNWs 由于量子限域效应, 表现出和块体材料不同的性质, 能够量子发光, 并且表面分布着高度的悬挂键, 这些悬挂键能吸附大量的气体分子. 由于其库仑阻塞效应, 可以做成单电子器件, 又由于其独特的光电性能, 可以做成具有独特性能的光电器件. 此外, SiNWs 由于其在双极性晶体管<sup>[1]</sup>、非挥发存储器、太阳能电池<sup>[2,3]</sup>、生物传感器<sup>[4]</sup>、逻辑器件<sup>[5]</sup>和换能器件等领域的广泛使用而备受关注. 尤其是近年来小尺寸和超长 SiNWs 的合成, 促使该领域的研究越发深入. 作为未来微纳量子器件的核心部分, 合成具有稳定极性的半导体 p-n 结结构显得尤为重要, 因此 p/n 型掺杂工艺及其稳定性的研究显得尤为重要<sup>[6,7]</sup>. Iori 等<sup>[8]</sup>研究表明, 掺杂

可以有效的调节硅纳米晶的光学和电子结构. 他们通过第一性原理计算表明无论是单个杂质还是双杂质都可以有效的改变计算体系的光吸收和光发射特性. 其考虑了 B 和 P 单掺杂和双掺杂在直径为 1.1—1.8 nm 的硅纳米中, 计算表明, 当两种杂质分布在纳米晶表面最近邻位置时, 形成能最低. 此外, 也有研究也表明<sup>[6,8-10]</sup>, B 和 P 共掺杂可以有效的降低体系的形成能, 促进 p 型掺杂的形成.

与此同时, 有研究表明在 SiNWs 的制备中常常会出现非完全钝化<sup>[11]</sup>. Livadaru 等<sup>[12]</sup>的研究表明了表面悬挂键的出现十分常见, 并且有研究表明, 悬挂键的出现对于半导体的性质有着重要的影响. 众所周知, 悬挂键表示体系缺少一个电子, 这也将形成一个缺陷能级, 那么掺杂和悬挂键 (dangling binding, DB) 同时出现将会对于电子结构的影响是怎么样的呢? 就笔者目前所见到的文献而言, 很少有研究者考虑了 DB 对于掺杂性质的影响. 本文拟采用第一性原理的方法研究以沿着 Si 的 (111) 面

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61006051, 61177050) 和浙江省自然科学基金 (批准号: Y407370, Y6100244, Z1110222) 资助的课题.

† E-mail: plianguhust@126.com

生长的 SiNWs 为模型, 重点考虑 DB 对于单原子掺杂 SiNWs 的影响机理.

## 2 模型和计算方法

为了研究 DB 导致的 SiNWs 掺杂失效效应, 本文建立了如下图 1 所示的模型. 计算的模型主要有 H 钝化的 SiNWs(标记为 SiNWs@H), H 钝化分别掺杂 B, N 原子的 SiNWs(标记为 SiNWs@H+B 和 SiNWs@H+N), 含有一个悬挂键的 H 钝化的 SiNWs(标记为 SiNWs@H+DB), 含有一个悬挂键分别掺杂 B, N 原子的 SiNWs(标记为 SiNWs@DB+B 和 SiNWs@DB+N), 小分子 ( $\text{SO}_2$ ) 吸附在 DB 处的 H 钝化的 SiNWs(标记为 SiNWs@DB+ $\text{SO}_2$ ), 小分子 ( $\text{SO}_2$ ) 吸附在 DB 处的 H 钝化掺杂 B 原子 SiNWs(标记为 SiNWs@DB+B+ $\text{SO}_2$ ), 一共 9 个

模型(见图 1). 为了说明问题的方便, 本文选取的 SiNWs 是沿着 (111) 面生长, 这样可以很好的避免 SiNWs 侧表面发生重构<sup>[13-16]</sup>.

本文所有的计算均采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法的 VASP 软件<sup>[17]</sup> 计算完成. 交换关联能采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 PBE(Perdew- Burke-Ernzerhof) 近似法<sup>[18]</sup>. 计算中平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  取为 400 eV. 在描述离子实与价电子之间的相互作用时, 选取的价电子组态分别为 Si:s2p2; O:s2p4; H:1S1; S:s2p4, 其他轨道视为芯电子进行计算. 迭代过程中优化参数为 4 个; 单原子收敛精度为  $1 \times 10^{-5}$  eV/atom, 原子间的相互作用力收敛精度为 0.01 eV/nm, 晶体内部应力收敛精度为 0.05 GPa, 原子的最大位移收敛精度为 0.0001 nm. 总能量和电荷密度在对全 Brillouin 区的积分计算采用  $k$  点网格为  $1 \times 1 \times 4$  的 Monkhorst-Park 方案<sup>[19]</sup>.

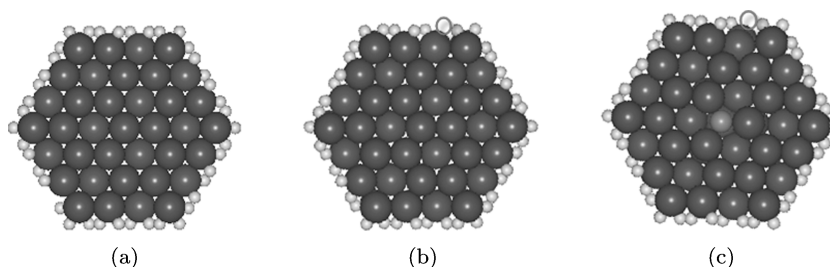


图 1 本文建立的计算模型的示意图 (a) SiNWs@H; (b) SiNWs@H+DB; (c) SiNWs@DB+X; X 表示杂质原子 (其中蓝色的小球表示的是 Si 原子, 灰白色的小球表示的是 H 原子, 绿色的表示的是杂质原子, 空心的红色小球表示的是悬挂键的位置)

## 3 结果和分析

为了更好研究 DB 对 SiNWs 的掺杂的影响, 首先计算 H 完全钝化和 B/N 单掺杂 SiNWs 体系的电子结构是十分有必要的. 图 2 显示了 H 钝化的和 B/N 单掺杂 SiNWs 的能带结构. 从图 2(a) 中可以看出, 完全钝化的 SiNWs 是具有 1.82 eV 带隙宽度的半导体, 该计算结果和 Cakmak 等<sup>[20]</sup> 的研究是一致的. 相比 H 钝化的 SiNWs 的能带结构, 如图 2(b) 和 (c) 所示, B/N 杂质的引入会产生杂质能级, 使得纳米线的能带结构显示出与传统的硅材料相似 p 型和 n 型特性. 对比图 2 的能带结构可以得到如下结论: 在 N 掺杂体系中, N 杂质在禁带中引入一个杂质能级, 并且使得费米能级上移, 从而

导致一个 n 型特征的纳米线. 从能带结构中可以看出, N 掺杂的纳米线体系中的由于掺杂而导致的杂质能级处于相对较深的位置. 相比其他研究者的研究中 N 掺杂导致的杂质能级出现在浅能级处, 主要的原因可能是由于 N 原子的掺杂位置所导致的. B 掺杂体系中掺杂原子的引入导致了费米能级下移, 使得在 VBM 出现明显的浅杂质能级, 该杂质能级的出现, 是形成 p 型导电的来源. 因此, 本文研究表明, B/N 掺杂将会使得 SiNWs 产生正常的 p/n 型特性, 这和其他学者的研究是一致的.

同时大量的实验研究表明, 在 SiNWs 的制备中往往出现非完全钝化<sup>[11]</sup> 的情况. 在非完全钝化的 SiNWs 体系中, 纳米线表面存在着大量的悬挂键. 为了研究悬挂键对于 SiNWs 掺杂的影响, 本文

计算了含有一个 DB, 一个 DB+B, DB+N 的三种不同的情况, 其能带结构图如图 3 所示. 从图 3(a) 中可以看出, DB 的引入会在费米能级附近出现一个深缺陷能级中心, 表现为一个复合中心. 图 3(b) 表明, 在 DB+B 的体系中, 由于 DB 的引入导致了费米能级的上移, 整个体系仍然表现出半导体特性,

但是 B 掺杂失效的 p 型特性失效. 同样图 3(c) 表明, 在 N+DB 的体系, DB 的引入导致了费米能级下移, 费米能级落到了两个杂质能级的中间部位, 也导致了 N 的掺杂也失效. 由此可以说明, DB 的存在将会影响到半导体纳米线的掺杂特性, 即导致半导体掺杂失效.

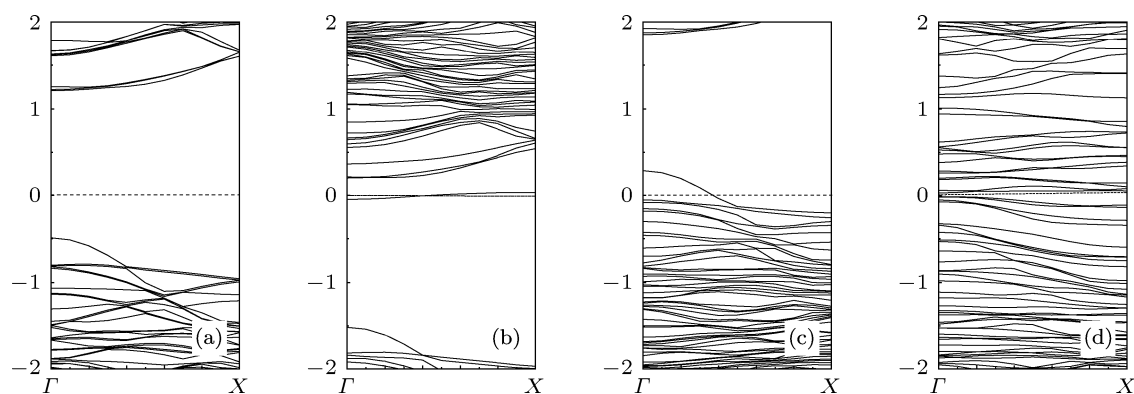


图 2 H 完全钝化和 B/N 掺杂的 SiNWs 体系的能带结构图 (a) SiNWs@H; (b) SiNWs@H+N; (c) SiNWs@H+B; (d) 未钝化的 SiNWs(其中虚线表示费米能级)

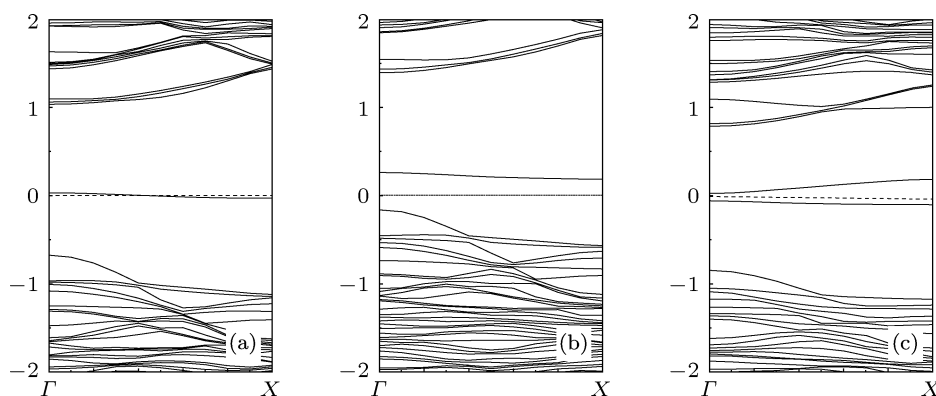


图 3 不同体系的能带结构 (a) SiNWs@H; (b) SiNWs@H+B; (c) SiNWs@H+N(其中虚线表示费米能级)

对于存在 DB 的掺杂纳米线体系, 为了使其恢复掺杂活性, 最为简单的办法就是利用重掺杂或者是对其进行表面处理饱和和悬挂键. 然而重掺杂可能会导致杂质破坏纳米线原来的晶体结构, 从而失去硅纳米线原有的电子结构特征. 另外一方面, 有研究表明小分子表面吸附可以较好的解决掺杂失效的问题. 本文利用  $\text{SO}_2$  小分子对 B 掺杂的 SiNWs 表面 DB 缺陷进行饱和, 通过第一性原理计算, 得到如图 4 所示的能带结构图和部分电荷密度图. 图 4(a) 中的能带结构表明:  $\text{SO}_2$  的吸附补偿了 DB

悬挂键所带的电荷, 使得费米能级和缺陷能级下移, 表现出一个典型的 p 型的特征, 从而导致 p 型的 B 杂质被激活. 为了进一步说明  $\text{SO}_2$  分子能够激活 p 型杂质, 费米能级附近的部分电荷密度被计算. 如图 5(b) 中可以发现费米能级附近的电荷主要局域在吸附的  $\text{SO}_2$  分子和 B 杂质的周围, 这说明在吸附体系中  $\text{SO}_2$  分子得吸附能够重新激活 B 杂质. 并且, 这个结果说明  $\text{SO}_2$  分子尽管本身不能提供空穴, 但是它能够激活 p 型 B 杂质. 换句话说,  $\text{SO}_2$  分子所具有的电负性能够吸收表面悬挂键带来的孤

立电子,但是不足以创造空穴,但是它能起到重新激活 p 型杂质的作用.

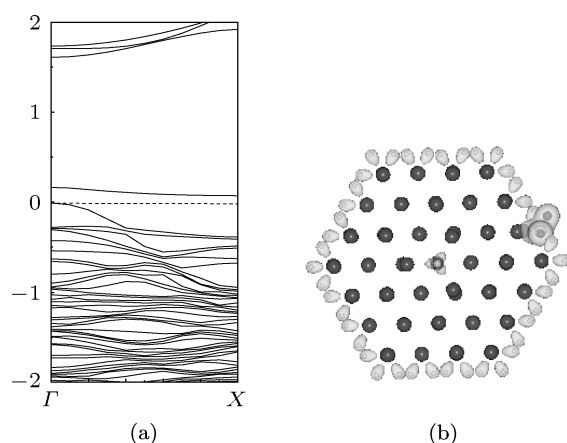


图4 SiNWs@H+DB+B+SO<sub>2</sub> 的能带结构以及部分电荷密度图 (a) 能带结构; (b) 部分电荷密度图 (其中虚线表示费米能级)

## 4 结论

通过第一性原理方法研究了表面悬挂键导致 SiNWs 的 p/n 型掺杂失效的机理和表面小分子钝化重激活杂质的微观途径. 通过计算 H 钝化的 SiNWs, H 钝化分别掺杂 B, N 原子的 SiNWs, 含有一个悬挂键的 H 钝化的 SiNWs, 含有一个悬挂键分别掺杂 B, N 原子的 SiNWs, 小分子 (SO<sub>2</sub>) 吸附在 DB 处的 H 钝化的 SiNWs, 小分子 (SO<sub>2</sub>) 吸附在 DB 处的 H 钝化分别掺杂 B, N 原子的 SiNWs 等 10 个模型, 分析能带结构表明, DB 的出现会导致单原子掺杂失效, 利用小分子吸附可以起到掺杂和激活杂质的作用. 计算显示表面悬挂键保持对空穴的俘获能力, 从而成为制约掺杂的基础性因素, 从而导致了掺杂失效. 表面钝化被认为能抑制表面悬挂键的产生. 本文的研究将对研究硅基纳米结构和器件有着一定的指导意义.

- [1] Rurali R 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 427
- [2] Kempa T J, Tian B, Kim D R, Hu J, Zheng X, Lieber C M 2008 *Nano Lett.* **8** 3456
- [3] Tian B, Kempa T J, Lieber C M 2008 *Chem. Soc. Rev.* **38** 16
- [4] Cui Y, Wei Q, Park H, Lieber C M 2001 *Science* **293** 1289
- [5] Huang Y, Duan X, Cui Y, Lauhon L J, Kim K H, Lieber C M 2001 *Science* **294** 1313
- [6] Moon C Y, Lee W J, Chang K 2008 *Nano Lett.* **8** 3086
- [7] Rurali R, Palumbo M, Cartoixa X 2010 *Phys. Rev. B* **81** 23
- [8] Iori F, Degoli E, Magri R, Marri I, Gantele G, Ninno D, Trani F, Pulci O, Ossicini S 2007 *Phys. Rev. B* **76** 8
- [9] Ossicini S, Degoli E, Iori F, Luppi E, Magri R, Gantele G, Trani F, Ninno D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 173120
- [10] Peelaers H, Partoens B, Peeters F M 2006 *Nano Lett.* **6** 2781
- [11] Chrost J, Hinarejos J J, Michel E G, Miranda R 1995 *Surf. Sci.* **330** 34
- [12] Livadaru L, Xue P, Shaterzadeh-Yazdi Z, DiLabio G A, Mutus J, Pitters J L, Sanders B C, Wolkow R A 2010 *New J. Phys.* **12** 083018
- [13] Ma D D D, Lee C S, Au F C K, Tong S Y, Lee S T 2003 *Science* **299** 1874
- [14] Schmid H, Bjork M T, Knoch J, Riel H, Riess W, Rice P, Topuria T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 024304
- [15] Zhang R Q, Lifshitz Y, Ma D D D, Zhao Y L, Frauenheim T, Lee S T, Tong S Y 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 144703
- [16] Zhang R, Zheng W, Jiang Q 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 10384
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [20] Cakmak M, Srivastava G P 2003 *Surf. Sci.* **532** 556

# Investigation of the doping failure induced by DB in the SiNWs using first principles method\*

Liang Pei<sup>1)†</sup> Liu Yang<sup>1)</sup> Wang Le<sup>1)2)</sup> Wu Ke<sup>1)2)</sup> Dong Qian-Min<sup>1)</sup> Li Xiao-Yan<sup>1)</sup>

1) (*College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China*)

2) (*Faculty of Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

(Received 7 September 2011; revised manuscript received 12 January 2012)

## Abstract

First-principles calculations are employed to investigate total energies and electronic structures of the B/N doped silicon nanowires, the B/N doped silicon nanowires with and without dangling bond (DB). And the calculation indicates that the DB would lead to the doping failure. Band-structure calculations indicate that B/N doped silicon nanowires without dangling bond show regular p/n type of the charge carrier, while the dangling bond would cause signal atom doping failure, which is not due to the transfer of electrons, but results from the capturing of the electron (hole) by the defect energy level induced by the surface dangling bond. Moreover, the small molecule adsorption can reactivate impurities doping p/n characteristics. The reactivation mechanism is not the transfer of the electrons, thus it can hold the doping characteristics.

**Keywords:** doping failure, first principle, silicon nanowires, dangling bond

**PACS:** 31.15.es, 31.15.Ve, 61.72.-y, 61.72.Bd

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61006051, 61177050), and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant Nos. Y407370, Y6100244, Z1110222).

† E-mail: plianghust@126.com