

## 硅量子点的形状及其弯曲表面效应\*

黄伟其<sup>1)†</sup> 周年杰<sup>1)</sup> 尹君<sup>1)</sup> 苗信建<sup>1)</sup> 黄忠梅<sup>1)</sup> 陈汉琼<sup>1)</sup>  
 苏琴<sup>1)</sup> 刘世荣<sup>2)</sup> 秦朝建<sup>2)‡</sup>

1) (贵州大学纳米光子物理研究所, 光电子技术与应用省重点实验室, 贵阳 550025)

2) (中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550003)

(2012年10月2日收到; 2012年12月28日收到修改稿)

硅量子点的弯曲表面引起系统的对称性破缺, 致使某些表面键合在能带的带隙中形成局域电子态. 计算结果表明: 硅量子点的表面曲率不同形成的表面键合结合能和电子态分布明显不同. 例如, Si—O—Si 桥键在曲率较大的表面键合能够在带隙中形成局域能级, 而在硅量子点曲率较小的近平台表面上键合不会形成任何局域态, 但此时的键合结合能较低. 用弯曲表面效应 (CS) 可以解释较小硅量子点的光致荧光光谱的红移现象. CS 效应揭示了纳米物理中又一奇妙的特性. 实验证实, CS 效应在带隙中形成的局域能级可以激活硅量子点发光.

**关键词:** 硅量子点, 弯曲表面效应, 表面键合, 局域能级

**PACS:** 42.55.-f, 68.65.Hb, 78.45.+h, 78.55.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.62.084205

## 1 引言

由于硅量子点独特的物理性质, 在先进的光电子器件方面有很好的应用前景. 硅量子点发光是一个非常活跃的研究领域<sup>[1-3]</sup>. 由于量子受限效应 (QC), 硅量子点能带的带隙展宽, 形成准直接带隙结构; 随着纳晶硅尺寸的减小, 硅量子点的光致荧光 (PL) 光谱蓝移. 但是, 在氧气、氮气和空气氛围下制备的较小硅量子点的 PL 发光峰有一些特定的波长位置<sup>[4-6]</sup>. 目前, 用各种模型来解释纳晶硅 PL 光谱的变化. 例如 Wolkin 等<sup>[7]</sup> 指出, 当纳晶硅尺寸小于 3 nm 时, Si=O 双键在带隙中形成局域能级, 致使随着纳晶硅尺寸减小时不再发生蓝移. 由于在傅里叶红外光谱中没有发现任何 Si=O 双键的特征峰, 其模型与解释仍有争论. 另外, Hadjisavvas 等<sup>[8]</sup> 和 Cruz 等<sup>[9]</sup> 发现较大的纳晶表面形状常出现小平台面, 这在较小的纳晶表面上消失, 此时的表面总是呈现出球形.

问题是为什么较小量子点表面上的某些键合

能破坏量子受限效应, 在带隙中形成局域态, 这种局域能级与量子点形状有什么联系呢? 我们的计算结果显示: Si—O—Si 桥键键合在较小硅量子点的弯曲表面时能在带隙中形成局域能级; 但是键合在相同尺寸的硅量子点表面的小平台面上时, Si—O—Si 桥键不能在带隙中形成任何局域态. 因此, 除了硅量子点的尺寸外, 硅量子点的形状对于在带隙中形成局域电子态更重要和更基本. 在这种弯曲表面效应 (CS) 中, 对于某些表面键, 硅量子点表面键合处的表面曲率大小是能否形成带隙中局域态的关键. 各种 PL 光谱的分析能证实 CS 效应, 它具有 II 型发光的特性.

## 2 分析方法和计算

为了模拟在不同氛围下制备的硅量子点各种各样的表面结构, 选择了一些模型. 我们建立的基于超晶胞上的纳米团簇模型具有简洁、体现量子受限效应和突出表面结构形变等优点, 电子的行为可以用非相对论量子力学从头计算方法来分析. 在

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11264007) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: WQHuang2001@yahoo.com

‡ 通讯作者. E-mail: CJQin@yahoo.com

自洽的能量计算中,使用局域密度近似(LDA)和非局域梯度修正交换相互作用函数(GGA)来进行密度泛函理论(DFT)计算.

为了比较结合能和态密度,在同一个硅量子点表面上分别建立一个小平台面和一个弯曲表面的特殊结构.由于Si—H键可以很好地钝化硅量子

点,可得到一个展宽的准直接带隙结构.图1所示在弯曲表面上有一个Si—O—Si桥键的硅量子点结构及其态密度分布,在带隙中明显地看到有局域能级.图2所示将Si—O—Si桥键移植到同一硅量子点的小平台面上,发现其在带隙中没有任何局域态.

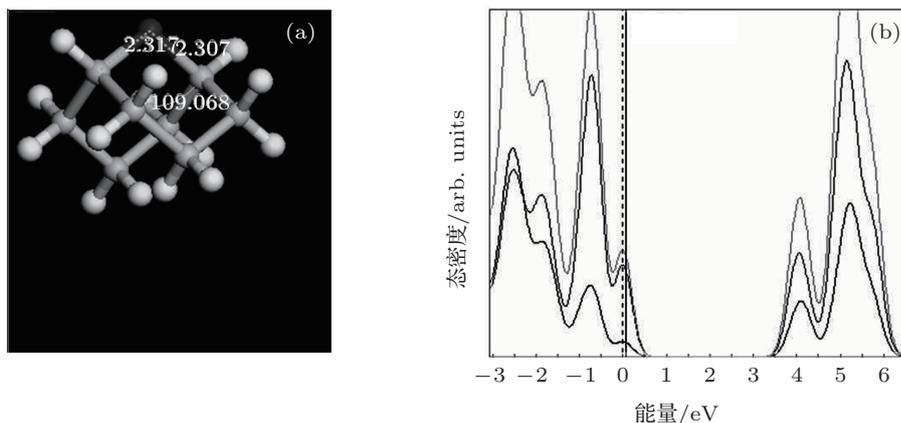


图1 Si—O—Si桥键处于硅量子点弯曲表面上的结构及其态密度分布

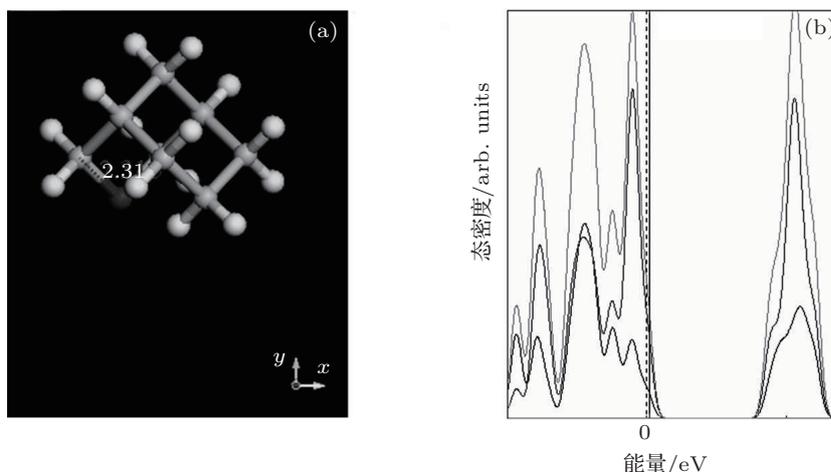


图2 Si—O—Si桥键处于与图1中相同大小硅量子点表面小平台上的结构及其态密度分布

图3显示,在小平台上的Si—O—Si桥键的结合能比弯曲表面上的Si—O—Si桥键的结合能要深.但是,对于Si=O双键,两种情形的差别不大,如图4所示.

### 3 实验

通过脉冲激光和硅相互作用形成的等离子体可以制备硅量子点.在制备样品过程中,我们使用Nd:YAG脉冲激光(波长1064 nm,脉宽(FWHM)60—80 ns,重复率1000—3000/s),分别在氧气、氮

气和空气环境下对硅样品进行加工<sup>[10]</sup>.开始时,将p型(100)取向的硅样品在室温下(电阻率为20 Ω·cm)用Summa水溶液处理20 min.当激光的功率密度约为 $5 \times 10^8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,可在硅表面产生等离子体波.激光作用后,通过等离子体制备的众多硅量子点分布在由激光束轰击形成的腔内壁上,等离子体在硅量子点表面形成悬挂键.在不同的氛围中,可以通过不同的气体原子对硅量子点表面的悬挂键进行键合钝化.对于较小的量子点,某些键合于表面曲率较大处不能提供很好的钝化,致使带隙中形成局域态.退火后,量子点的尺寸分

布范围变窄, 非辐射缺陷态减少, 某些局域能级的发光增强.

在 514 nm 激发光作用下, 用微区拉曼光谱仪 (RENISHAW micro-Raman system) 检测样品的 PL 光谱. 图 5(a) 所示为在氧气氛围下用纳秒脉冲激光制备的样品的 PL 光谱及其去卷积后的拟合峰. 其中的拟合峰 A 是 I 型的发光带, 它满足 QC 效应规

律, 对应了量子点的尺寸范围 1—4 nm; 拟合峰 C 和 D 分别来自某些表面键合产生的局域态发光 (II 型发光). 如图 5(b) 所示, 经过快速退火, C 波中的 700 nm 处和 D 波中的 600 nm 处的局域态发光峰分别凸现出来. 经适当的退火, 在 604 和 693 nm 处可观察到受激发光峰 (如图 6(a) 所示).

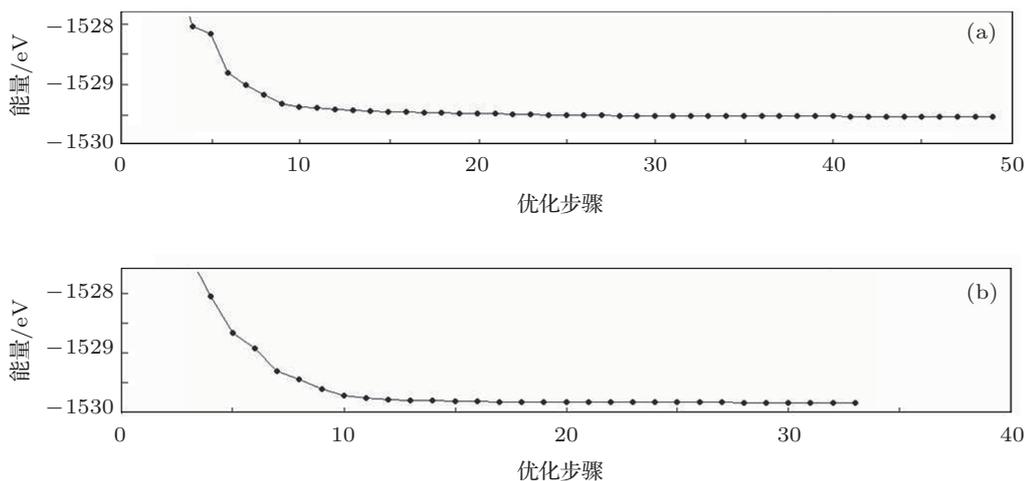


图 3 硅量子点表面 Si—O—Si 桥键的结合能 (a) 在弯曲表面上; (b) 在小平台表面上

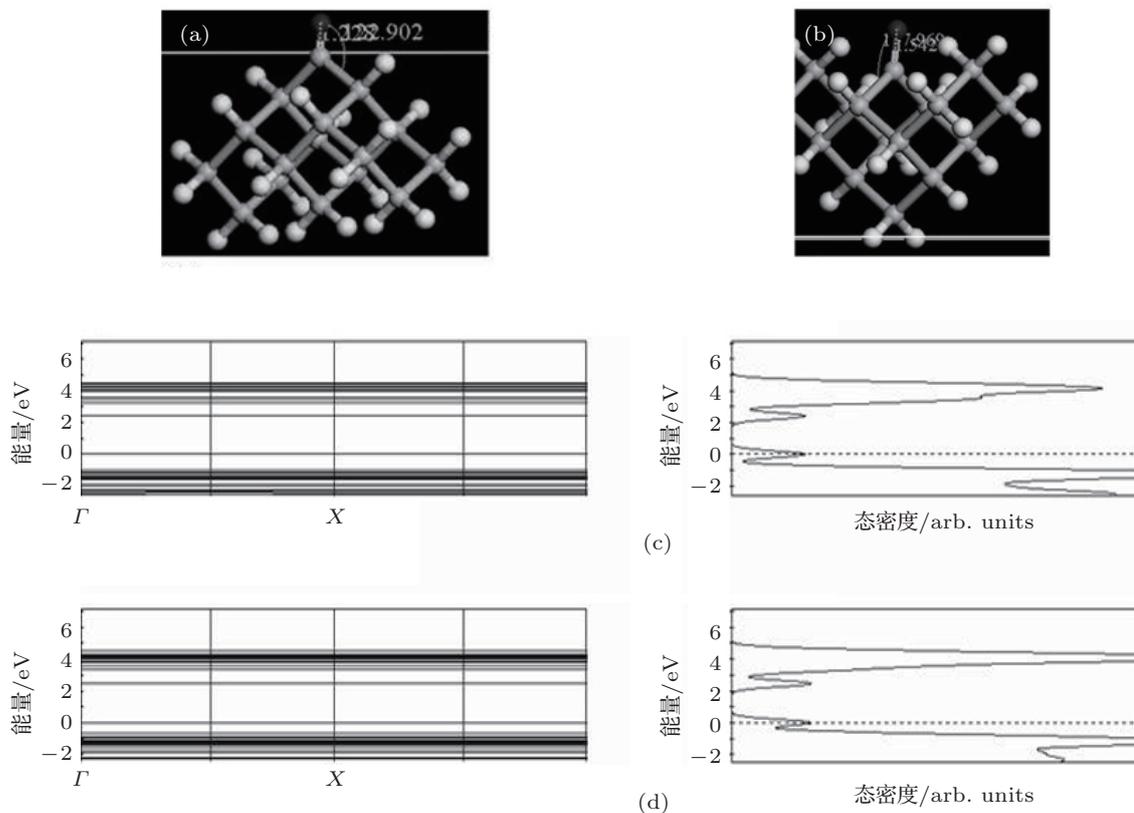


图 4 硅量子点表面 Si=O 双键结构及其态密度分布 (a) 在弯曲表面上; (b) 在小平台表面上

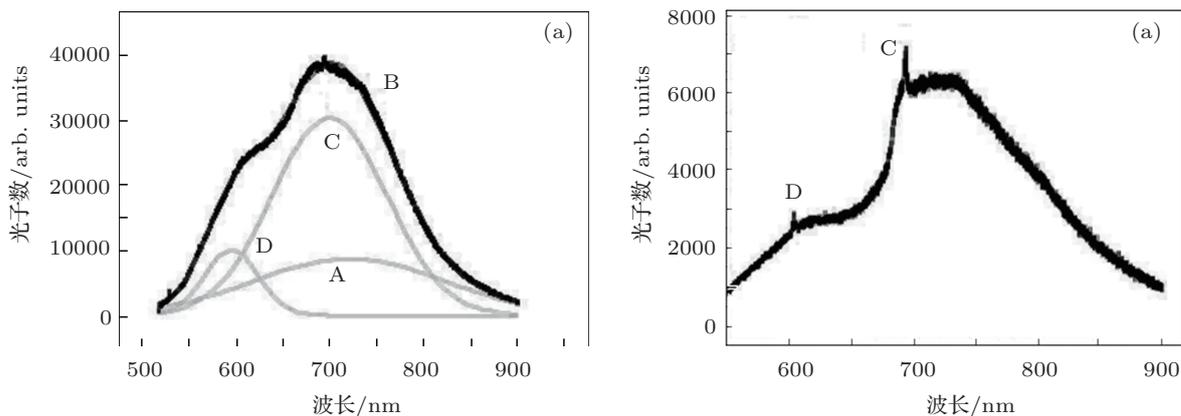


图5 (a) 在氧气氛围下制备的硅量子点 PL 谱, 拟合峰 A 是 I 型的发光带, 满足 QC 效应规律, 对应了量子点的尺寸范围为 1—4 nm; 拟合峰 C 和 D 分别来自某些表面键合产生的局域态发光 (II 型发光); (b) 经过快速退火后硅量子点 PL 谱, 其中 C 波中的 700 nm 处和 D 波中的 600 nm 处的局域态发光峰分别凸现出来

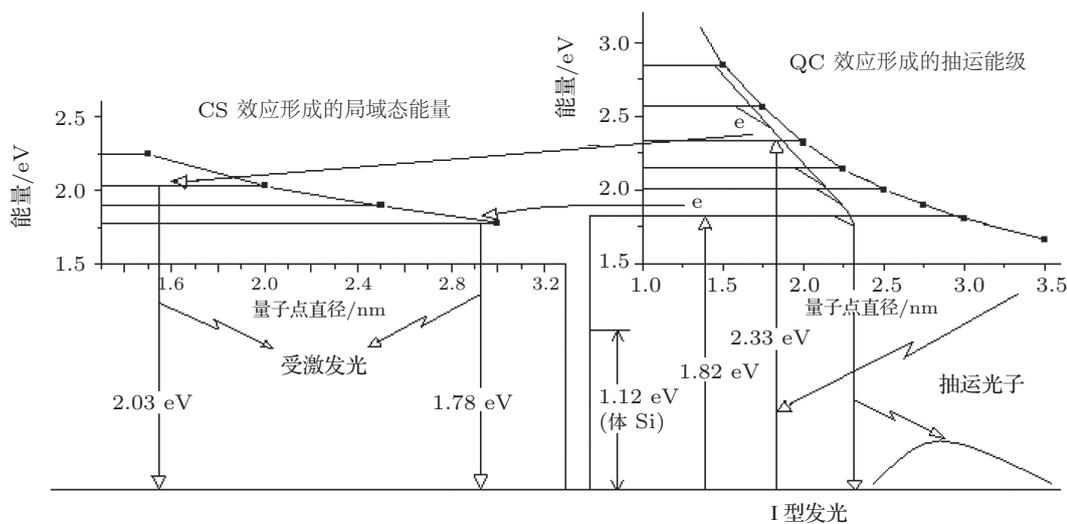
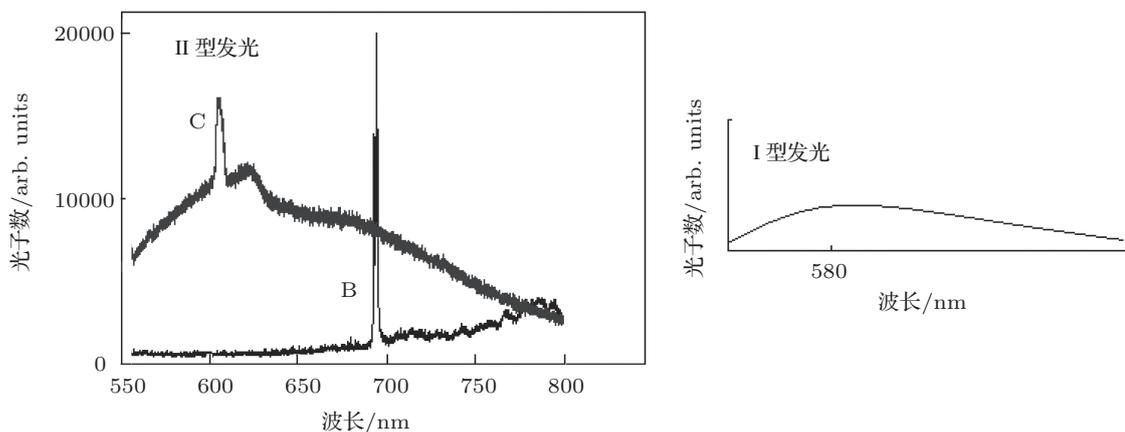


图6 (a) 在氧气氛围下制备的硅量子点经适当退火后出现的受激发光; (b) 硅量子点发光的物理模型与物理过程

### 4 结果与讨论

硅量子点发光的物理过程如图 6(b) 所示, 该图右边是由于量子受限效应引起的展宽的能带结构, 量子点的尺寸从 1—4 nm 对应了波长从紫外到 800 nm 附近的 I 型发光. 这种宽带的较弱发光是由展宽导带和价带之间的电子 - 空穴复合引起的. 另外一种发光方式为光生电子与空穴, 由于光激励被抽运到展宽的导带上的电子可隧穿到局域态能级, 形成发光中心. 展宽的导带底能级上的电子寿命较短, 适合作为抽运能级. 这里重要的是量子点弯曲表面上的某些键合可以在带隙中形成局域态, 例如大曲率表面上的硅氧键合能够在带隙中形成 1.78 和 2.03 eV 的局域态能级, 它们与价带之间可以形成粒子数反转, 所产生的受激发光属于 II 型发光 [11]. 在量子点发光激活过程中, 退火是重要的环节, 适当的退火可以减小硅量子点的尺寸分布以改进 II 型发光 (如图 6(a) 所示).

计算结果表明, 弯曲表面形成硅量子点体系对称性的破缺, 其上的某些键合可以在带隙中产生局域态. 为了描述硅量子点的这种弯曲表面效应, 定义弯曲键合因子  $A$  如下式所示, 它影响带隙中的局域态:

$$A = B^{1/(1+d)} / R, \tag{1}$$

式中  $R$  是表面曲率半径,  $B$  是表面键合覆盖系数,  $d$  是覆盖空间维数 (例如, 对于 Si=O 键、Si—O—Si 键和 Si—N 键的  $d$  分别为 0, 1 和 2, 它们的分布与键合覆盖的点、线和面的形式有关). 显然, 低维键合覆盖的硅量子点具有更高的不对称性, 故容易在带隙中形成较低的局域能级. 弯曲表面效应形成的硅量子点的局域能级  $E_L$  可表述为

$$E_L = C/r^m - \beta A, \tag{2}$$

式中  $\beta$  为键合系数,  $r$  为量子点半径,  $C$  为量子受限效应系数, 其中对于镶嵌在氧化硅里面硅量子点的指数  $m$  约为 2. (2) 式右边的首项与量子受限效应有关, 第二项体现了硅量子点的弯曲表面效应, 它形成的局域能级位置低于导带底部.

定义弯曲能因子  $A'$  为

$$A' = B^{(1+d)} / R, \tag{3}$$

弯曲表面效应产生的结合能  $E_B$  可用  $A'$  的相关项表示:

$$E_B = -E_{B0} + \zeta A', \tag{4}$$

式中的  $\zeta$  为键合系数,  $E_{B0}$  为硅量子点小平台面上该键合的结合能. 对于较高维数的键合, 硅量子点的结合能有较大的变化, 其结合能变浅. 对于较大尺寸 (> 3—4 nm) 的硅量子点, 其小平台面上的键合更稳定, 结合能较深. 对于较小尺寸 (< 2—3 nm) 的硅量子点, 表面的小平台面形状消失, 弯曲表面上的某些键合开始在带隙中形成局域态. 对于硅量子点, 弯曲表面效应是确定能否在带隙中形成局域态能级的最重要的因素. 弯曲表面效应可以解释为什么较小尺寸 (< 3 nm) 氧化的硅量子点的 PL 光谱会发生红移现象, 其中的尺寸小是表面现象, 物理实质是表面的大曲率效应. 以上公式中的系数  $\zeta$  和  $\beta$  可根据实验的结果进行适当的修正, 对于量子面和量子线也有对应的弯曲表面效应.

图 7 所示为硅量子点的弯曲表面效应, 例如曲线 E, 当弯曲表面有 Si—O—Si 桥键的量子点尺寸小于 2.5 nm 时 (实质是曲率半径小于 1.25 nm), 带隙中开始形成局域态能级.

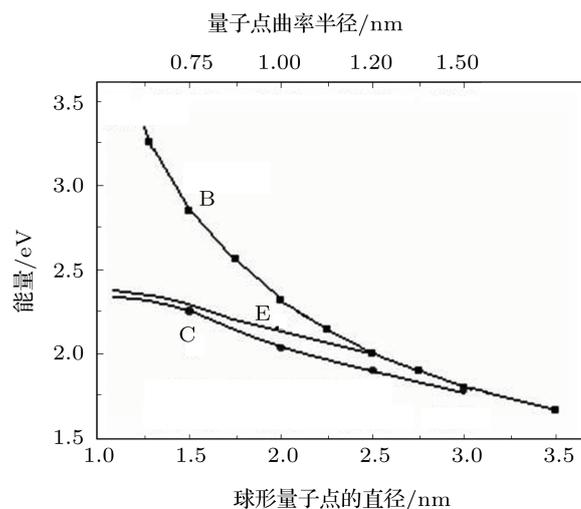


图 7 球形硅量子点的电子态与量子点尺寸及其表面曲率的关系. 曲线 B 为表面 Si—H 键钝化的走势; 曲线 C 和 E 是弯曲表面处 Si=O 双键和 Si—O—Si 桥键分别键合引起的局域能级变化

### 5 结论

计算和实验结果证实了硅量子点的弯曲表面效应, 从此两个问题可以得到解决. 第一, 硅量子点表面某些键在大曲率处能够在带隙中产生局域态能级, 从而形成发光中心, 形成 PL 光谱的增强与钉扎现象. 例如 Si—O—Si 桥键形成的受激发光峰. 因此, 在氧气、氮气和空气氛围中制备的硅量子点 PL 发光, 弯曲表面效应扮演了重要的角色. 第二, 由于小平台面形状分布在较大尺寸的硅量子点上, 表

面键很难在带隙中形成局域态, 所以量子受限效应在较大尺寸的硅量子点 PL 发光中起主要作用. 表面上是尺寸的效应, 而物理实质是硅量子点的形状及其表面曲率在起作用. 具体考察 Si—O—Si 桥键,

当它键合到较小 (例如线径  $< 2$  nm) 硅量子点表面的小平台面 (曲率较小) 处, 虽然硅量子点的尺寸小却不会形成带隙中的局域态. 这是纳米物理中值得注意的奇妙效应.

- [1] Sychugov I, Juhasz R, Valenta J, Linnros J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 087405
- [2] Hirschman K D, Tsybeskov L, Duttagupta S P, Fauchet P M 1996 *Nature* **384** 338
- [3] Fauchet P M, Ruan J, Chen H, Pavesi L, Negro L D, Cazzanelli M, Elliman R G, Smith N, Smoc M, Luther-Davies B 2005 *Opt. Mater.* **27** 745
- [4] Huang W Q, Jin F, Wang H X, Xu L, Wu K Y, Liu S R, Qin C J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 221910
- [5] Faraci G, Gibilisco S, Pennisi A R, Franzo G, Rosa S L, Lozzi L 2008 *Phys. Rev. B* **78** 245425
- [6] Huang W Q, Lü Q, Wang X Y, Zhang R T, Yu S Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017805 (in Chinese) [黄伟其, 吕泉, 王晓允, 张荣涛, 于示强 2011 物理学报 **60** 017805]
- [7] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 197
- [8] Hadjisavvas G, Remediakis I N, Kelires P C 2006 *Phys. Rev. B* **74** 165419
- [9] Cruz M, Wang C, Beltrán M R, Tagüeña-Martínez J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 3828
- [10] Huang W Q, Xu L, Wu K Y 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 053517
- [11] Huang W Q, Zhang R T, Wang H X, Jin F, Xu L, Qin S J, Wu K Y, Liu S R, Qin C J 2008 *Opt. Commun.* **281** 5229

## Shape and curved surface effect on silicon quantum dots\*

Huang Wei-Qi<sup>1)†</sup> Zhou Nian-Jie<sup>1)</sup> Yin Jun<sup>1)</sup> Miao Xin-Jian<sup>1)</sup>

Huang Zhong-Mei<sup>1)</sup> Chen Han-Qiong<sup>1)</sup> Su Qin<sup>1)</sup>

Liu Shi-Rong<sup>2)</sup> Qin Chao-Jian<sup>2)‡</sup>

1) (Key Laboratory of Photoelectron Technology and Application, Institute of Nanophotonic Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

2) (State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550003, China)

(Received 2 October 2012; revised manuscript received 28 December 2012)

### Abstract

Curviform surface breaks the symmetrical shape of silicon quantum dots on which some bonds can produce localized electronic states in band gap. The calculation results show that the bonding energy and electronic states of silicon quantum dots are different on various curved surfaces, for example, an Si—O—Si bridge bond on curved surface provides the localized levels in band gap and its bonding energy is shallower than that on facet. The red-shifting of PL spectrum on smaller silicon quantum dots can be explained by curved surface effect. Experiments demonstrate that silicon quantum dots are activated for emission due to the localized levels formed in the band gap.

**Keywords:** Si quantum dots, curved surface effect, surface bonds, localized levels

**PACS:** 42.55.-f, 68.65.Hb, 78.45.+h, 78.55.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.62.084205

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11264007).

† Corresponding author. E-mail: WQHuang2001@yahoo.com