

Si₃N₄, Si 量子点电子结构的理论研究

左 都 罗

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031

李 道 火

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026

1993年4月7日收到

采用经表面优化的对称球形团簇作 Si₃N₄, Si 晶态量子点的模型, 利用紧束缚近似和 recursion 方法研究了它们的电子结构。给出了导带底和价带顶位置随量子点尺寸的变化。得到了 328 原子 Si₃N₄ 量子点、323 原子 Si 量子点的中心原子局域态密度及平均态密度, 并讨论了态密度和光谱结构的关系。中心原子局域态密度能较好地描述量子点的光谱, 这一点得到了实验结果的证实。

PACC: 7125C; 7320; 7340L

一、引 言

量子点, 由于其特殊的性质, 如随尺寸变小电子跃迁蓝移, 非线性系数增强等, 引起了人们的浓厚兴趣。但对于常用的半导体材料 Si₃N₄ 和 Si, 量子限制效应发现得较晚。半导体 Si 的量子限制效应最早由 DiMaria 等人^[1]报道, 他们在化学气相沉积富含 Si 的 SiO₂ 膜中发现了这一现象。其后出现了硅烷慢燃烧^[2]和微波放电^[3]等 Si 量子点的制备方法。当 Canham^[4]发现电化学腐蚀方法制备的多孔硅在室温时发射强可见荧光之后, 关于 Si 量子点(多孔硅)的研究成为一个非常热门的领域。Si₃N₄ 量子点, 除了我们前不久做的工作^[5]外, 还没有发现其他报道。

量子点的理论研究常采用有效质量近似^[6], 有效质量近似要求满足两个条件: 1) 无穷大固体的电子结构由 k 空间的能带表示; 2) 能带在价带顶和导带底附近能分别近似为 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ 和 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ 。采用这种近似, 激子基态能量为^[7]

$$E(d) = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{3.572e^2}{\epsilon d} - \frac{0.124e^4}{\hbar^2 \epsilon^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1}, \quad (1)$$

其中 m_e^* 和 m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量, d 和 ϵ 是半导体量子点的直径和介电常数。最低电子跃迁能量 $E = E_g + E(d)$, E_g 是无穷大固体带隙宽度。当 $2\pi/d$ 超出能带抛物线近似有效范围时, 有效质量近似失效。非晶材料的电子结构不能用能带描述, 有效

质量近似对非晶量子点也是失效的。因此实空间的紧束缚近似理论受到了重视。Wang 等人^[8]对 PbS 量子点的研究, Lippens 等人^[9]对 CdS, ZnS 及 CdSe 量子点的研究, Nann 等人^[10]对 GaAs, CdS 量子点的研究及 Sanders 等人^[11]对 Si 量子线的研究, 都应用了紧束缚理论。其中 Lippens 等人采用了未经表面优化的对称量子点模型和 recursion 计算方法, 他们认为 recursion 系数计算至 60 级时, 能得到准确的带边, 但他们得到的带边位置随颗粒尺度变化有明显的抖动。

我们用激光制粉方法获得了 10nm 左右的 Si_3N_4 , Si 及 SiC 纳米粒子, 这些粒子有可能出现量子限制效应。为对它们有一个理论上的了解, 本文采用紧束缚理论和 recursion 方法研究了 Si_3N_4 , Si 量子点的电子结构。采用这种方法, 还基于激光制粉获得的 Si_3N_4 纳米粒子是非晶态这一考虑。

二、计算方法

紧束缚近似理论是一种经验计算方法, 它把原子轨道能量和原子轨道相互作用势(即 Slater-Koster 参数)当作可调参数。recursion 计算方法^[12]是基于紧束缚理论发展起来的, 通过建立一组正交基矢, 使哈密顿量化成准对角的 Jacobi 矩阵, 大幅度节省储存空间和提高计算速度。正交基矢的建立方法如下: 选初始态为 $|0\rangle$, 哈密顿量对它作用, 得

$$\begin{aligned} H|0\rangle &= a_0|0\rangle + b_1|1\rangle, \\ H|n\rangle &= a_n|n\rangle + b_n|n-1\rangle + b_{n+1}|n+1\rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

$\{|n\rangle\}$ 即正交基矢。 $a_n = \langle n|H|n\rangle$ 及 $b_n = \langle n|H|n-1\rangle$ 是 recursion 系数。哈密顿量在 $\{|n\rangle\}$ 空间的其他矩阵元为 0。本征矢在 $|0\rangle$ 上投影的平方, 称该本征矢或本征值的权重。实际计算中, a_n, b_n 都只计算至有限项。

从 recursion 系数的递推关系可以看出, 由 $|0\rangle$ 派生出的 $|n\rangle$ 与 $|0\rangle$ 有相同的对称性。对于晶态量子点, 如果建立一个具有较高点群对称性的模型, 选取不可约表示的基矢作为 $|0\rangle$, 可使计算精度大为提高。recursion 系数越多, 越能反映体系的细微特征。用较少的 recursion 系数模拟量子点的电子结构, Jacobi-矩阵的带边本征值精度较高。与文献[9]一致, 本文把 recursion 系数计算至 60 级。这时, recursion 系数包含了准确的带边信息。我们认为, 它同时还包含了量子限制效应带来的能带量子化。除带边外, 用态密度表征能带结构比直接用 Jacobi-矩阵本征值准确。因此, 我们用局域态密度及平均态密度研究量子点的能带量子化。局域态密度由 DENCRES 子程序获得。该子程序引入了一个具有平方根带边的渐近式, 渐近式的带边权重与 Jacobi-矩阵带边本征值的权重相等。这种方法求出的局域态密度能明显地反应边界条件对态密度的影响。求平均态密度利用了量子点模型的对称性。量子点本质上是一个有限体系, 与每一个不可约表示对应的 recursion 系数都是有限的。如果精确求出了所有本征值, 把每个本征值以一定宽度展开, 再以简并度为权重迭加, 即得到了平均态密度。如果 recursion 系数只计算到 L_1 级, 而体系含有 L 个与该 recursion 系数对应的不可约表示, 则在展开这个不可约表示的本征值时, 使用与 L/L_1 成正比的权重因子和线宽。在计算中使用洛伦兹线型展宽本征值:

$$G(E, E_a) = \frac{gA\gamma}{(E - E_a)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (3)$$

其中 g 是本征值 E_a 的简并度, A 是权重因子, γ 是线宽。 A 和 γ 都与 L/L_1 成正比。由于能带中心本征值的精度较差, γ 还与 E_a 至带边的距离有关, 我们用正弦函数模拟了这种变化。

我们研究了 β 晶形 Si_3N_4 量子点和金刚石结构 Si 量子点, 量子点的结构模型接近球形。 Si_3N_4 量子点以位于 $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$ 的 N 原子为中心, 具有 C_{3v} 点群对称性。选择中心 N 原子的 p_z 轨道和 p_x (即 $p\pi$) 轨道作 E' 和 A'' 不可约表示的基矢, 中心 N 原子最近邻三个 Si 原子的 s 轨道之和作 A' 不可约表示的基矢, 两个 Si 原子 p_x 轨道之差作 E'' 不可约的基矢。 Si 量子点的结构模型具有 T_d 对称性, 不可约表示基矢的选取方法与文献[9]相同。

为尽量减少表面悬挂键, 对模型表面进行了优化, 每一个原子至少属于一个闭合环。这种手段使 Si_3N_4 量子点模型原子数目之比基本上接近化学计量比, 减少了量子点能级结构由化学成分变化带来的波动。

量子点电子结构研究必须考虑表面的影响。我们考虑了三种情形: 1) 悬挂键表面; 2) 氢表面; 3) 去悬挂键表面。在考虑表面效应时忽略了表面压力引起的结构变化。悬挂键表面是最简单的一种情形。氢表面的 Si—H 键或 N—H 键与原来悬挂键方向一致。去悬挂键时, 把哈密顿量转换到键轨道空间, 凡与悬挂键有关的矩阵元置为 0^[9]。

三、结果与讨论

Si_3N_4 及 Si 的 Slater-Koster 参数¹⁾分别取自文献[13]和[14], 这两组参数很好地模拟了无穷大固体 Si_3N_4 和 Si 的电子结构。

表 1 和表 2 给出了 Si_3N_4 及 Si 量子点的结构参数。 Si_3N_4 的平均直径由 $d = (\frac{3}{7\pi} NV_{\text{cell}})^{\frac{1}{3}}$ 给出, Si 量子点的平均直径由 $d = (\frac{3}{4\pi} N)^{\frac{1}{3}} a$ 给出。其中 V_{cell} 是 β - Si_3N_4 的晶胞体积, a 是金刚石结构 Si 的晶格常数, N 是原子数目。最外沿直径与平均

表 1 Si_3N_4 量子点的结构参数(长度单位: nm)

层数	原子数	N/Si 比	最外沿直径	平均直径
15	1768	1.293	3.536	3.277
13	1112	1.288	2.962	2.808
11	660	1.316	2.392	2.360
9	328	1.231	1.830	1.869
8	242	1.180	1.720	1.689
7	137	1.175	1.286	1.397
6	75	1.500	1.195	1.143

1) Si_3N_4 的 Slater-Koster 参数 $V(p\sigma)$ 和 $V(p\pi)$ 与文献[13]的数据数值相等, 符号相反

直径接近,说明量子点模型接近球形。从表 1 还可看出, Si_3N_4 量子点的 N/Si 比基本接近化学计量比。

表 2 Si 量子点的结构参数(长度单位: nm)

层 数	原 子 数	最外沿直径	平均直径
16	2983	5.396	4.849
14	1959	4.631	4.215
11	897	3.519	3.249
8	323	2.351	2.311
7	199	2.032	1.967
6	123	1.606	1.675
5	59	1.330	1.311
4	29	0.900	1.035

表 3 给出了三种不同表面的 328 原子 Si_3N_4 量子点在带隙附近的本征值及权重。悬挂键表面量子点在带隙中存在悬挂键带来的缺陷态。但即使是氢表面或去悬挂键表面的量子点,带隙中仍存在由滚动误差造成的带隙态。我们利用 RECWT 子程序计算各特征值对应的权重,发现氢表面和去悬挂键表面量子点的带隙态权重与带边权重有明显区别,悬挂键表面量子点的带隙态权重较大,与带边较难区分。在下面的计算中,我们选择去悬挂键表面近似量子点的表面结构,并以本征态权重 W 作带边的判据。

表 3 三种不同表面的 328 原子 Si_3N_4 量子点在带隙附近的本征值及权重

	$\text{Si } 3s$		$\text{N}2p_z$	
	本 征 值	权 重	本 征 值	权 重
悬挂键表面	-0.603	0.199E - 02	-0.137	0.246E + 00
	-0.132	6.768E - 03	3.240	0.221E - 04
	3.856	0.126E - 06	3.396	0.195E - 04
	4.629	0.187E - 02	4.314	0.802E - 04
	4.862	0.431E - 03	4.529	0.191E - 04
	5.748	0.114E + 00	5.810	0.130E - 04
			6.233	0.707E - 03
氢表面	-0.222	0.506E - 03	-0.107	0.233E + 00
	5.607	0.129E + 00	3.468	0.476E - 12
			5.865	0.333E - 03
去悬挂键表面	-0.210	0.535E - 03	-0.097	0.217E + 00
	5.730	0.193E + 00	5.592	0.103E - 08
			6.038	0.461E - 03

图 1 给出了 Si_3N_4 量子点价带顶和导带底随尺寸的变化。 Si_3N_4 量子点导带底由 Si 的 3s 电子构成,价带顶由 N 的 $p\pi$ 轨道构成,与无穷大固体相同。 Si_3N_4 量子点的价带顶随量子点尺寸变化移动较小,量子限制效应主要表现在导带底上。这是因为 $p\pi$ 电子是一对孤对电子,与周围轨道只有微弱的作用,不易受尺寸效应的影响。

图 2 给出了 Si 量子点价带顶和导带底随颗粒尺寸的变化。价带顶和导带底对尺寸

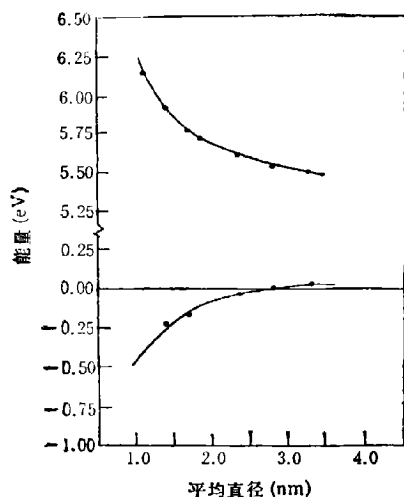


图1 Si_3N_4 量子点价带顶及导带底随尺寸的变化

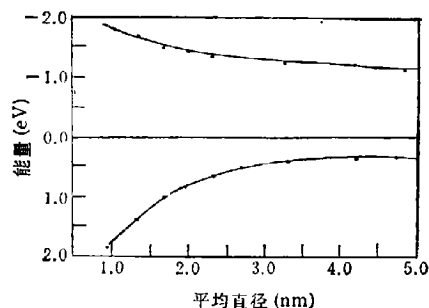


图2 Si 量子点价带顶及导带底随尺寸的变化

的变化都比较敏感。与 Si_3N_4 相反, 尺寸较小时, Si 量子点价带顶随尺寸的变化比导带底明显。这与晶体 Si 的价带顶位置由它的远程序决定有关。Sui 等人^[15]的 Raman 光谱实验证实他们的多孔硅样品由直径 2.5—3.0nm 的纳米 Si 粒子组成, 荧光谱峰值位于 635nm, 宽度为 100nm。多孔硅荧光发射是导带底至价带顶的跃迁, 从图 2 可以看出, 这一尺寸的量子点带隙在 1.7—2.0eV 之间, 与实验结果一致。

为讨论量子点的另一个重要特征分立能级结构, 我们研究了 328 原子的 Si_3N_4 量子点和 323 原子的 Si 量子点的态密度。这两种量子点, 有限的 recursion 系数包含了足够的小尺寸信息。图 3 给出了 Si_3N_4 量子点在一2—8eV 之间的 Jacobi-矩阵本征值(纵坐标是权重的对数坐标), 中心原子局域态密度, 及量子点平均态密度。图 4 给出了 Si 量子点在一5—5eV 之间的相应结果。图中给出的 Si_3N_4 量子点局域态密度是中心 N 原子 $p\pi$ 轨道及一个最近邻 Si 原子 3s 轨道的迭加。Si 量子点局域态密度是中心原子 Sp^3s^* 5 个轨道的迭加。求平均态密度时, 我们考虑了各不可约表示在量子点原子轨道空间的不同权重, 328 原子 Si_3N_4 量子点可约化为 $296A' \oplus 293E' \oplus 99A'' \oplus 95E''$, 323 原子 Si 量子点可约化为 $100A_1 \oplus 25A_2 \oplus 116E \oplus 140T_1 \oplus 214T_2$ 。为验证平均态密度计算方法的正确性, 我们还给出了 897 原子 Si 量子点的平均态密度(图 5)。从图 5 能明显看到与无穷大晶体对应的价带导带结构。除价带底峰值过高和曲线不够平滑外, 与 Riseborough^[16]的结果相当一致。

从图 3 和图 4 可以看出, 中心原子局域态密度和平均态密度明显不同。平均态密度正比于所有原子局域态密度之和, 量子点中某一原子的局域态密度与该原子至表面的距离有关, 因此中心原子局域态密度和平均态密度有较大差别。从图中我们还发现, 态密度峰一般由几个相近的 Jacobi-矩阵本征值组成。Nair 等人^[10]的结果也表明, 量子点的电子能级构成能级簇, 同一簇的能级相距很小, 不同簇之间有较大距离。这与量子点是原子分子体系至无穷大固体之间的一种过渡结构一致。描述量子点用分立的窄能带比用分立能级更恰当。

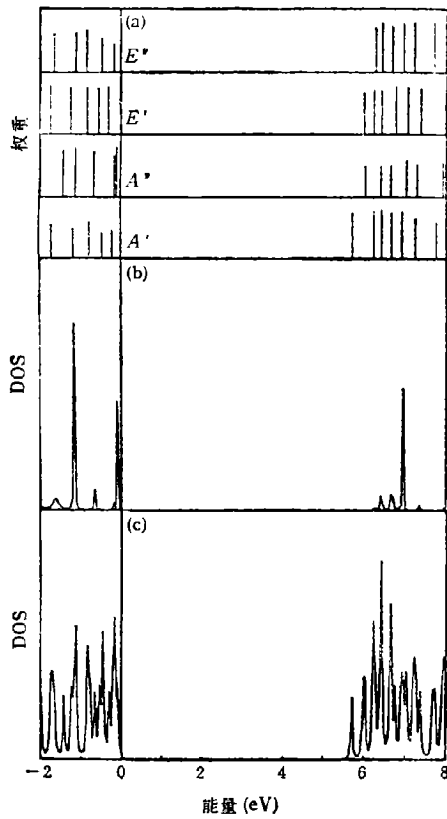


图3 328 原子 Si_3N_4 量子点在 $-2-8\text{eV}$ 之间的 Jacobi-矩阵本征值 (a), 中心原子局域态密度 (b), 及平均态密度 (c)

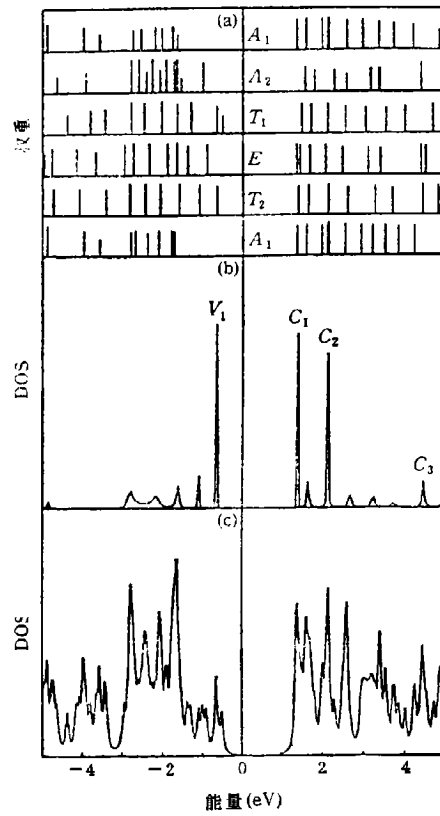


图4 323 原子 Si 量子点在 $-5-5\text{eV}$ 之间的 Jacobi-矩阵本征值 (a), 中心原子局域态密度 (b), 及平均态密度 (c). (a) 最上面的一组本征值对应的 $|0\rangle$ 为 s^* 轨道, 这一组 recursion 计算是为求局域态密度而进行的. (b) 中峰 V_1, C_1, C_2 和 C_3 与光谱结构关系较大

中心原子局域态密度适合于用来描述量子点的光谱结构。共价键固体的电子跃迁主要与电子在同一原子内部及最近邻原子之间的光学矩阵元有关^[11,18]。我们有理由认为, 各原子价带导带局域态密度卷积之和

$$S_L(\hbar\omega) = \sum_{i=1}^N s_i(\hbar\omega) = \sum_{i=1}^N \sum_{E_\alpha - E_\beta = \hbar\omega} g_\alpha g_\beta w_\alpha(i) w_\beta(i) \quad (4)$$

取极大值是产生光谱峰的必要条件。其中 $E_\alpha, E_\beta; g_\alpha, g_\beta; w_\alpha(i) w_\beta(i)$ 分别是价带能级 α 和导带能级 β 的本征值、简并度及本征态在原子 i 上的权重。球形量子点的波函数具有中心对称性, 当 $\hbar\omega$ 等于中心原子 i_0 局域态密度价带峰和导带峰之间的差时, $s_{i_0}(\hbar\omega)$ 取极大值, 与之相对应的波函数在中心原子上有较大的权重, 这时 $S_L(\hbar\omega)$ 也取极大值, 因此 $s_{i_0}(\hbar\omega)$ 的峰与 $S_L(\hbar\omega)$ 的峰对应。图 6 给出了 29 原子 Si 量子点的 $s_{i_0}(\hbar\omega)$ 和

$S_L(\hbar\omega)$ ，它们的峰位基本一致，证实了这一推断。这说明中心原子局域态密度价带峰和导带峰之间的跃迁可能产生光谱峰，局域态密度可用来描述量子点的光谱结构。因无法考虑波函数的相关性，平均态密度和光谱结构比较会有较大差别。

上面的结论能得到实验结果的证实。Si 量子点在 260nm(4.8eV) 和 850nm(1.5eV) 处有两个吸收峰^[17]，正好与图 4(b) 中价带峰 V_1 至导带峰 C_1, C_2 的跃迁对应。Si 量子点的电致发光在 1.64eV, 2.5eV 及 3.95eV 附近有三个发射峰^[1]，与导带峰 C_1, C_2, C_3 至价带峰 V_1 的跃迁对应。图 3(b) 中 Si_3N_4 量子点的导带局域态密度亦具有分立结构，但目前实验上还没有获得这一尺寸的 Si_3N_4 晶态量子点。我们认为，尺寸 12nm 非晶 Si_3N_4 纳米粒子在 225nm, 282nm 和 328nm 处的吸收峰^[1]与价带顶至导带态密度峰的跃迁对应。较大的尺寸使态密度峰红移，而非晶结构使这些峰展宽

四、结 论

用紧束缚理论和 recursion 方法系统研究了 Si_3N_4 , Si 量子点的电子结构。文章给出了 Si_3N_4 , Si 量子点价带顶及导带底随颗粒尺寸的变化。与无穷大固体一致， Si_3N_4 的价带顶由 N 的 $p\pi$ 孤对电子构成，尺寸变化对它影响较小，Si 量子点不存在孤对电子，量子限制效应要明显得多。Si 量子点的带边位置与多孔硅的实验研究一致。文章还给出

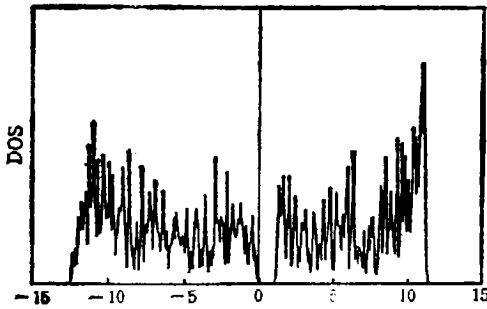


图 5 897 原子 Si 量子点的平均密度

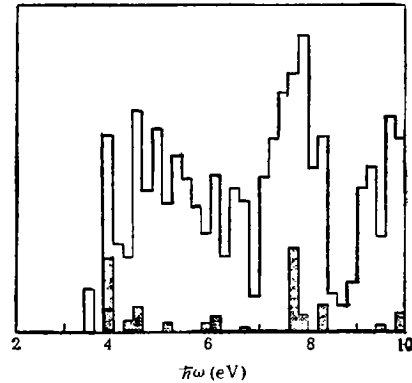


图 6 29 原子 Si 量子点以 0.2eV 为间距平均后的 $s_{i_0}(\hbar\omega)$ 和 $S_L(\hbar\omega)$ 。带阴影的折线为 $s_{i_0}(\hbar\omega)$ 。

了 328 原子 Si_3N_4 量子点和 323 原子 Si 量子点的中心原子局域态密度和平均态密度，并讨论了态密度和光谱结构的关系。中心原子局域态密度能较好地描述量子点的光谱，这一点得到了实验结果的证实。用中心原子局域态密度表征量子点的电子结构，无需精确求解所有本征值，给量子点研究带来了极大的方便。

感谢剑桥大学 C.M.M.Nex 博士为我们提供了 recursion 库。

- [1] D. J. DiMaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakalis, D. W. Dong, T. S. Kuan, F. L. Desautels, N. Theis and J. A. Curto, *J. Appl. Phys.*, **56**, (1984), 401.
- [2] A. Fojtik, H. Weller, S. Fiechter, and A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.*, **134**, (1987), 477.
- [3] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, and T. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, (1990), 2379.
- [4] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, (1990), 1046.
- [5] 李道火, 左都罗, 科学通报, **38** (1993), 1055.
- [6] M. G. Bauendi, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **41**, (1991), 477.
- [7] Y. Kayanuma, *Solid State Commun.*, **59**, (1986), 405.
- [8] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, and R. Kosowski, *J. Chem. Phys.*, **87**, (1987), 7315.
- [9] P. E. Lippens, and M. Lannoo, *Phys. Rev.*, **B**, **39** 10935, (1989); *Phys. Rev.*, **B**, **41**, (1990), 6079.
- [10] S. V. Nair, L. M. Ramanish, and K. C. Rustagi, *Phys. Rev.*, **B**, **45**, (1992), 5969.
- [11] G. D. Sanders and Yia-Ching Chang, *Phys. Rev.*, **B**, **45**, (1992), 9202.
- [12] R. Haydeck, *Solid State Physics*, **35** (1980), 215.
- [13] J. Robertson, *Phil. Mag.*, **B**, **63**, (1991), 47.
- [14] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solid.*, **44**, (1983), 365.
- [15] Zhifeng Sui, P. P. Leong, I. P. Herman, G. S. Higashi, and H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, (1992), 2086.
- [16] P. S. Riseborough, *J. Appl. Phys.*, **61**, (1987), 2351.
- [17] J. L. Heinrich, C. L. Curtis, G. M. Gredo, K. L. Kavanagh and M. J. Sailor, *Science*, **255**, (1992), 66.
- [18] Yia-Chung Chang and D. E. Aspnes, *Phys. Rev.*, **B**, **41**, (1990), 12002.

THEORETICAL STUDIES ABOUT ELECTRONIC STRUCTURES OF Si_3N_4 AND Si QUANTUM DOTS

ZUO DU-LUO

Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica Hefei 230031

LI DAO-HUO

*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, and Laboratory of Structure
Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230036*

(Received 7 April 1993)

ABSTRACT

The studies about the electronic structures of Si_3N_4 and Si crystalline quantum dots by the tight-binding approximation and the recursion method are presented, in which spherical clusters with high symmetry and optimized surface are used as models of the quantum dots. The variations of the positions of the top of valence band and the bottom of conduction band following the size change of quantum dot are given. The local and average densities of state (DOS) of the central atom in 328-atom Si_3N_4 quantum dot and 323-atom Si quantum dot have been calculated, and the relations between DOS and spectral structures have been discussed. From the discussions, it is concluded that local DOS of central atom can give good descriptions of optical spectra of quantum dots, which has been proved by experimental results.

PACC: 7125C; 7320; 7340L