

Si(111) 面上氮原子薄膜的电子态密度 第一性原理计算及分析*

吕 泉 黄伟其[†] 王晓允 孟祥翔

(贵州大学纳米光子物理研究所, 贵阳 550025)

(2010 年 3 月 12 日收到; 2010 年 4 月 12 日收到修改稿)

由于氮原子在 Si(111) 表面成键的失配度最小, 因此考虑 Si(111) 取向上用不同百分比的氮原子钝化硅表面悬挂键. 由第一性原理计算结果显示, 当 Si(111) 表面层中的氮原子含量为 75%—100% 时, 带隙展宽并且有局域陷阱态产生. 我们提出相应的局域电子态模型, 从而解释了 Si 基氮膜光致荧光 (PL) 发光增强实验的物理机理.

关键词: 第一性原理计算, 氮化 Si 薄膜, PL 发光增强, 局域陷阱态

PACC: 4255R, 4270Q

1. 引 言

Si 材料作为目前光电子产业的主要半导体材料已经得到人们的广泛关注^[1]. 自上世纪 90 年代以来, Si 基上的光致发光与电致发光的研究进展引起了人们的广泛兴趣^[2-4]. 特别是非晶 Si、多孔 Si 和纳晶 Si 等多种 Si 材料的研究工作较为突出, 但是它们的发光机理仍然处于讨论之中^[2], 其中量子受限效应 (QC effects)^[5] 与量子受限-发光中心 (QCLC) 模型^[6] 尤为引人注目, 它们对于纳晶 Si 氧化情况下的 PL 发光增强给出了机理解释. 另外一些模型则强调 QC 效应和纳晶 Si 表面的成键是主要的影响因素, 并从实验和理论上进行了分析与讨论^[7-10].

本文基于氮化硅薄膜可见光区的 PL 发光增强现象^[11], 用 Material Studio 软件对氮化硅薄膜进行第一性原理的模拟计算, 对不同氮化硅膜厚和硅氮成键数进行相应的 CASTAP 计算, 给出其态密度分布, 最后通过分析态密度曲线提出氮化硅薄膜的发光机理.

2. 计 算

本文计算基于密度泛函理论, 采用第一性原理

赝势法 (pseudopotentials method), 利用局域密度近似 (LDA) 和广义梯度近似 (GGA) 对模型进行优化, 以得到更好的结果.

2.1. 模型构建

首先, 在模型库中引入 Si 的模型. 在软件中已存在的 Si 模型并不适于本文的计算, 因此切取 (111) 面 (cleave plane), 将厚度设为不同的数值; 再将 (111) 面原子进行 $n \times n$ 超晶胞 (supercell) 处理, 最后将表面氮原子以各种百分比取代 Si 原子并优化结构, 进而计算其态密度. 研究发现, 只有当表层氮原子高于 75% 取代时所得到的态密度曲线才有明显变化, 即表面效应开始起作用, 因此主要研究表层氮原子 75% 至 100% 取代的情况. 需要注意的是, 表面氮原子建立完毕后, 将 Si 原子表面多余的悬挂键用氢原子钝化, 以得到最小能量值.

2.2. 计算方法

计算采用基于平面波基组的赝势从头算方法, 在晶体周期性势场中, 采用三维周期边界条件, 将多电子体系用平面波函数展开表示, 为尽量减少平面波基个数, 采用超软赝势^[12] 来描述离子实与价电子之间的相互作用. 在 k 空间中, 平面波截止能 E_{cut} 选取为 220 eV, 交换-关联能采用 GGA^[13] 修正方法

* 国家自然科学基金 (批准号: 10764002, 60966002) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: WQHuang2001@yahoo.com

(PW91)^[12,14]. 在自洽场运算中,采用了 Pulay 密度混合法,自洽场为 2.0×10^{-6} eV/atom. 在对模型的结构优化中,采用了 BFGS 算法^[15],优化参数有四个:原子间相互作用力的收敛标准设为 0.5 eV/nm;单原子能量收敛标准设为 2.0×10^{-5} eV;晶体内应力收敛标准设为 0.1 GPa;原子最大位移收敛标准设为 2.0×10^{-4} nm. 程序对四个参数同时进行优化,结构优化完成的标志是这些参数均达到收敛标准. 计算工作是由基于密度泛函理论的 CASTAP 量子力学模块^[16]完成的,计算结果令人满意.

3. 计算结果与讨论

图 1 为 Si(111)面 N 成键为 75% 的情况,其中 Si 原子层厚度选为 4 层原子,目的是与实验中 Si 薄膜模型相对应. 优化后的 Si—N 键角 109.471° , Si—N 键长为 2.352 Å. 图 1(c) 是优化后的态密度曲线.

从曲线中可以看出,对于纳米尺度的 Si 厚度,带隙明显展宽并在其中出现局域陷阱态. 带隙展宽主要是由 QC 效应引起的,而局域陷阱态的引入主要是由于氮原子在 Si 薄膜表面成键造成的.

图 2 为 4 层 Si 原子与单层氮原子 100% 取代、且经超晶格处理后的模型. 计算发现,其能带同样出现展宽现象,并出现双陷阱态的情形. 由于它们起着暂稳态能级的作用,因而对 PL 发光增强至关重要.

在图 3 中,进一步增加 Si 原子层数,旨在探索实际硅薄膜中氮原子取代的结果. 模型采用 10 层 Si 原子,两边同时进行氮原子 100% 取代,即对应于 Si 薄膜两边同时进行化学气相沉积(CVD)、分子束外延(MBE)等材料工程操作. 计算得到的态密度曲线表明,能带展宽不如 4 层 Si 原子情形时明显,从而验证了 QC 效应的正确性. 同样,在带隙中产生的双陷阱态是导致 PL 发光增强的主要因素.

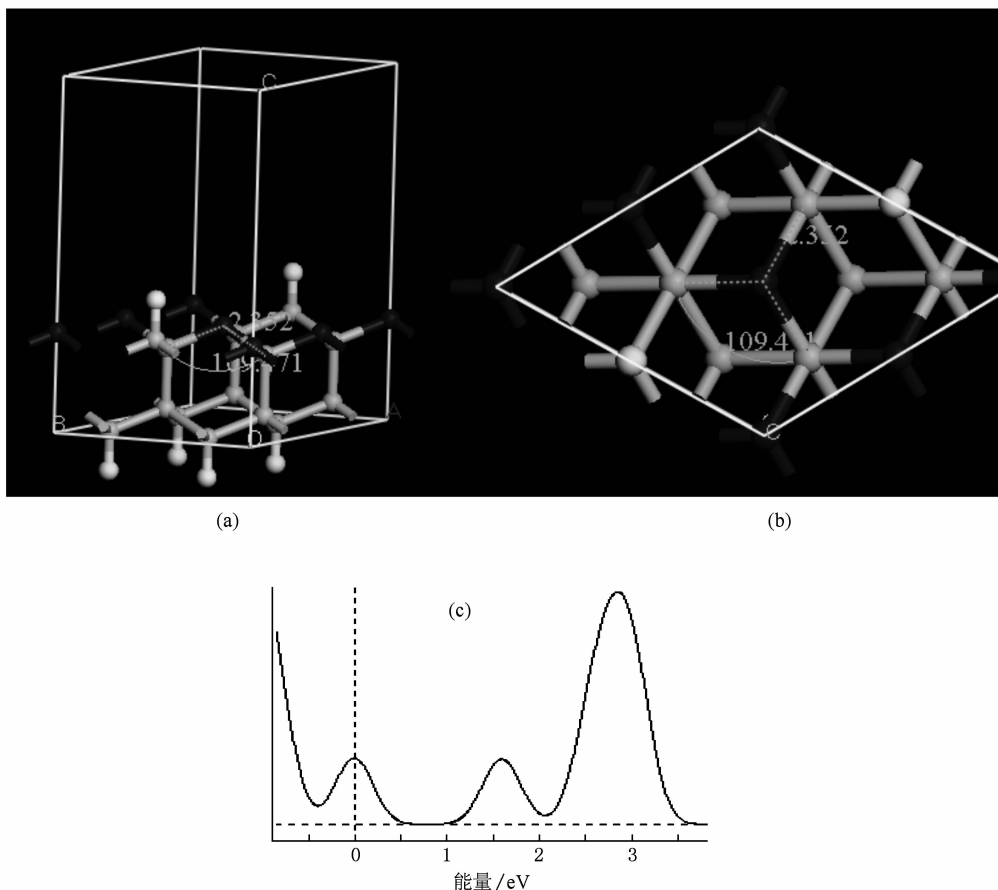


图 1 Si(111)面 N(图中黑球)成键为 75% 的情况 (a) 表层硅原子被氮原子 75% 取代后的模型;(b) 从 $\langle 111 \rangle$ 晶向观察模型, Si—N 键角 109.471° , Si—N 键长 2.352 Å;(c) 带隙展宽后在 1.6 eV 附近产生局域陷阱态

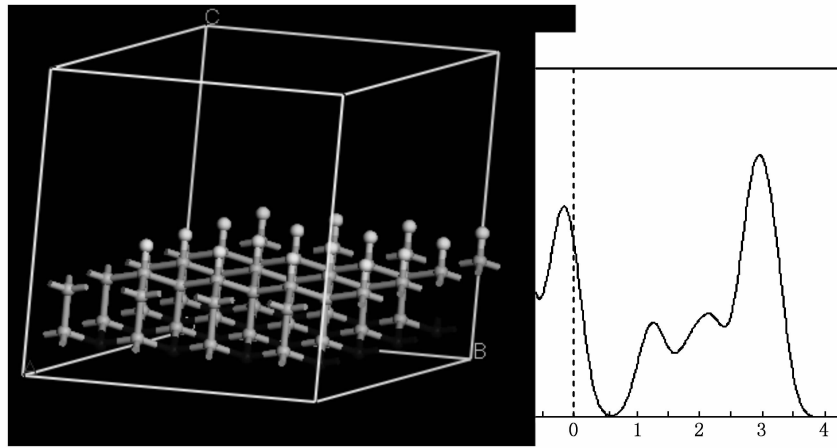


图2 4层Si原子单层与氮原子(底部黑球)100%取代并且超晶格处理后的模型及其态密度曲线. 在1.4 eV和2.2 eV附近产生双陷阱态

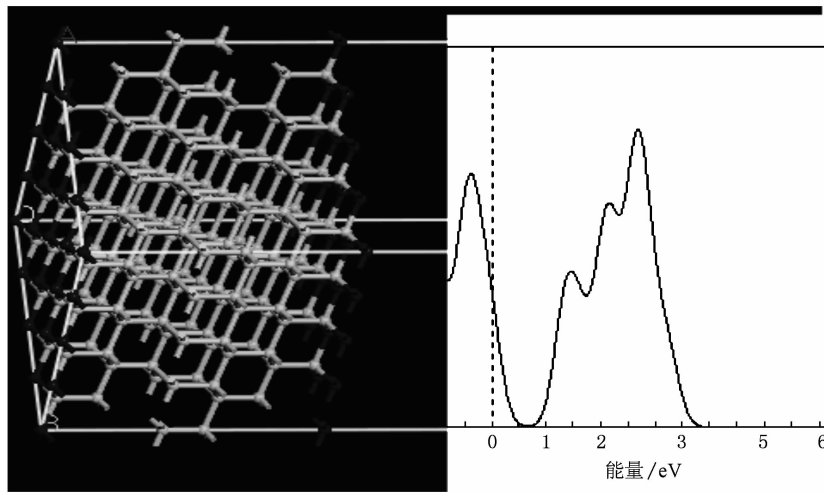


图3 10层Si原子双层氮原子(左右两侧黑球)100%取代并且超晶格处理后的模型及其态密度曲线. 在1.5 eV和2.4 eV附近产生双陷阱态

因此,本工作较好地解释了这种表面局域态效应. 在第一个过程中,由于QC效应带隙发生展宽,为陷阱态或双陷阱态的形成提供了可能. 在第二个过程中,表面氮原子成键导致陷阱态或双陷阱态,为电子空穴对的复合辐射提供场所,从而成为发光中心. 图4表示带隙中陷阱态和双陷阱态引起的亚稳态能级所形成的三能级系统. 电子先从价带顶抽运到导带底,接着又迅速无辐射弛豫到导带下方的界面态能级. 由于界面态能级上电子有很长的寿命,因而可实现价粒子数反转,形成类激光的三能级系统. 同样地,在双陷阱态模型中,粒子数反转发生在较低的界面态能级与价带顶之间,从而形成类激光的四能级系统. 显然,三能级和四能级系统都将引起PL发光增强和钉扎(pinning)效应.

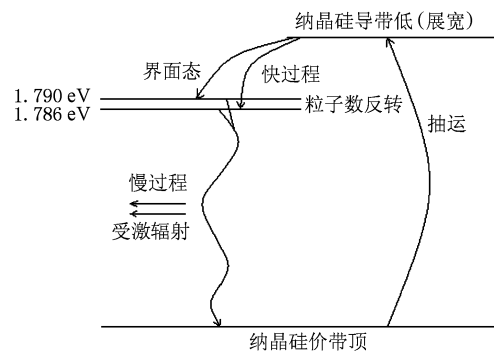


图4 氮原子的引入产生的陷阱态与价带顶和导带底形成的三能级系统

本工作利用QC效应与界面态效应同时作用解释了氮化硅薄膜PL发光增强的现象,在理论上阐

释了 Si 基发光产生的机理;同时,在应用研究方面探索了一条新路,对 Si 基光电子器件的开发和应用具有重要意义.

4. 结 论

综上所述,计算表明:

1. 除了 QC 效应外,量子点表面氮原子的成键可以使带隙展宽并形成局域陷阱态,这是 PL 发光增强的一个关键因素,可将这种机理称作量子点

表面的局域态效应;

2. 局域陷阱态的能级决定了 PL 发光波长;

3. 当导带底部能级展宽后高于陷阱态能级时,在陷阱态与价带顶能级间能够形成粒子数反转,从而引起 PL 发光增强. 这是在 Si 基上形成受激发光的一种重要途径.

感谢复旦大学应用表面物理国家重点实验室对此项工作的支持.

-
- [1] Craciun V, Boyd I W 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1972
- [2] Huang M C 2005 *J. Xiamen Univ. (Natural Science)* **44** 874 (in Chinese) [黄美纯 2005 厦门大学学报(自然科学版) **44** 874]
- [3] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [4] Nobuyoshi, Koshida 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 030347
- [5] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 197
- [6] Qin G G, Li Y J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **68** 085309
- [7] Huang W Q, Jin F, Wang H X, Xu L, Wu K Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 221910
- [8] Huang W Q, Lü Q, Xu L, Zhang R T, Wang H X, Jin F 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 026803
- [9] Huang W Q, Wang X Y, Zhang R T, Yu S Q, Qin C J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4652 (in Chinese) [黄伟其、王晓允、张荣涛、于世强、秦朝建 2009 物理学报 **58** 4652]
- [10] Huang W Q, Lü Q, Zhang R T, Wang X Y, Yu S Q 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5066
- [11] Cen Z H, Xu J, Liu Y S, Li W, Xu L, Ma Z Y, Huang X F, Chen K J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 163107
- [12] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [14] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [15] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [16] Segall M D, Lindan P L D 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717

The first-principle calculations and analysis on density of states of silicon plane (111) formed by nitrogen film *

Lü Quan Huang Wei-Qi[†] Wang Xiao-Yun Meng Xiang-Xiang

(*Institute of Nanophotonic Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

(Received 12 March 2010; revised manuscript received 12 April 2010)

Abstract

Nitrogen and silicon atoms have the smallest mismatch of bonding in the Si surface (111), and different percentages of nitrogen atoms are adopted to passivate silicon surface dangling bonds in the Si (111) orientation. The first-principle calculations showed that the band gap is broadened and the localized trap states are generated when the nitrogen atom content is 75%—100% in the Si surface (111). Then the corresponding local electronic-state model is proposed, and the physical mechanism of the previous experimental results of the visible PL emission on SiN films is clarified.

Keywords: the first-principle calculations, SiN films, PL emission enhanced, localized trap states

PACC: 4255R, 4270Q

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 10547006, 10764002).

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