

文章编号: 1672-8785(2010)08-0009-05

锗硅纳米晶材料光学性质的第一性原理研究

王丙杰 柴跃生 张敏刚

(太原科技大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 为了研究锗硅纳米镶嵌结构的光学性质与晶粒尺寸之间的关系, 采用基于第一性原理局域密度泛函理论的平面波近似方法对 SiO_2 基质中的不同纳米晶粒模型进行了模拟计算, 并分析了其能带结构、态密度和光学性质。结果表明, 锗晶结构和硅晶结构分别在费米能级以上 3.3eV 及 4.3eV 附近引入中间能级; 微小尺寸晶粒的光吸收边随晶粒尺寸的增大先红移后蓝移。本文关于锗硅纳米晶结构的可见光发射来自界面处缺陷的说法具有较高的可信度。镶嵌于 SiO_2 基质中的锗纳米晶和硅纳米晶存在适用量子限制模型的最小尺寸限。这些结论为改进材料的光学性能和深入研究纳米镶嵌材料的发光机理提供了一定的依据。

关键词: 密度泛函理论; 能带结构; 纳米晶; 光发射; 缺陷

中图分类号: O471.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2010.08.003

Study of Optical Properties of Ge and Si Nano Structures by First Principle

WANG Bing-jie, CHAI yue-sheng, ZHANG Min-gang

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science
and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: To investigate the relation between the optical property and the crystal size of a nano structure, a plane wave approximate method based on the density functional theory of first principle is used to calculate the different nanocrystal models in SiO_2 . The band structure, state density and optical property of the nano structure embedded in the SiO_2 are analyzed. The result shows that for Ge and Si structures, their intermediate levels are introduced at about 3.3eV and 4.3eV above the Fermi level respectively. With the increase of the crystal size, the light absorption edge firstly moves to the red side and then moves to the blue side. It is considered that the visible light emission in the Ge and Si nanocrystal structures comes from the defects at their interfaces. In the Ge and Si nanocrystals embedded in the SiO_2 , there exist minimum size limits suitable for quantum-confined models. These conclusions give us a certain props both for improvement of the optical property of materials and for further study of the luminescence mechanism of nano structures.

Key words: density functional theory; band structure; nanocrystal; luminescence; defect

1 引言

纳米尺度的晶粒受到三维量子限域效应的

影响后, 其电子与空穴之间的库仑作用加强, 使得激子束缚能增大, 导致激子在室温下也能存在。这就可以使材料的光吸收谱和光发射谱特

收稿日期: 2010-04-01

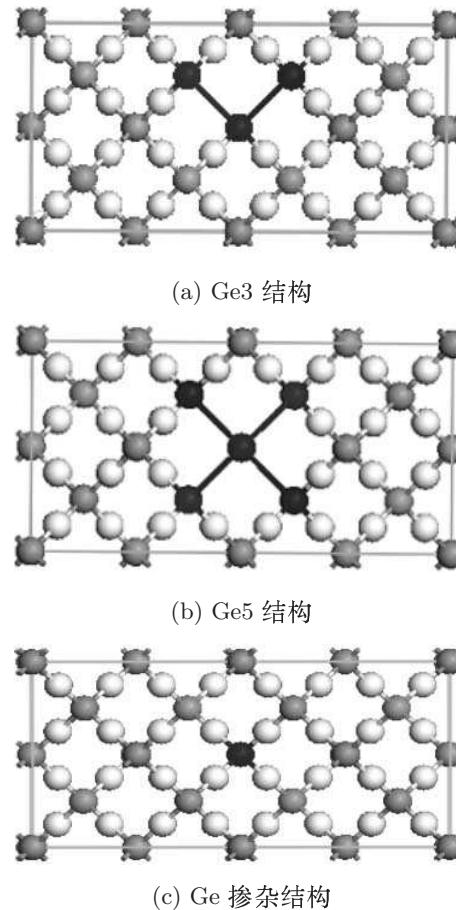
基金项目: 山西省自然科学基金 (2010011032-1)

作者简介: 王丙杰 (1983-), 男, 河北涞水人, 硕士研究生, 主要从事半导体纳米薄膜材料方面的研究。E-mail:
wangbingjie2000@163.com

性都发生很大的变化，从而为改进材料性能以及制备高质量半导体器件开辟新的途径。自从发现纳米结构的可见光发射之后，人们做了大量理论和实验工作，并提出了多个用于解释其发光机制的模型。Canham 用量子限制 (QC) 模型解释了多孔硅的强可见光致发光^[1]，认为是光激发电子-空穴在纳米硅中的复合发光；由于 QC 效应，纳米硅的禁带宽度明显大于块体硅的禁带宽度。Kanemitsu 等人^[2]研究了平均尺寸在 4.2nm ~ 14.4nm 的 nc-Ge/SiO₂ 复合膜，发现其发光强度随时间按单指数规律衰减。他们提出，在非常小的晶粒中，锗的金刚石结构不稳定，而纳米锗由金刚石结构相变为四角结构，光致发光可能来自于这种新结构。Fukunishi 等人^[3]认为，在 Si/SiO₂ 结构中，激子被束缚在 Si 和 SiO₂ 的界面处，从而产生可见光发射；在超精细纳米结构中，界面处的极性键（如 Si-O, Si=O）在可见光发射中起着重要的作用。Yoshihiko 等人^[4]也对纳米晶的表面结构进行了深入研究，他们认为硅和锗纳米晶的表面态与可见光发射有着重要联系。Fauchet 研究小组^[5]分析了多孔硅中纳米硅和氧化硅在发光中的作用，他们的结论是：当纳米硅的尺寸较大时（约大于 3nm），PL 来自纳米硅；而当纳米硅的尺寸很小时（约小于 1.6nm），PL 来自硅与氧化硅之间界面的 Si=O 双键。而秦国刚等人^[6]则提出了量子限制-发光中心 (QCLC) 模型，指出纳米结构的发光机制不是单一的，应同时考虑量子限制和发光中心（缺陷或杂质）。因为即使是某个单一的发光峰，它也很可能是由这两个因素共同决定的。目前纳米结构的发光机制仍然没有定论，很多研究人员也都在寻找新的线索，但大部分工作的侧重点都是在实验方面，通过理论计算来研究纳米晶发光机理的并不多。本文使用近自由电子近似的方法对 SiO₂ 中超小尺度的纳米晶 Ge 结构进行了模拟计算，分析了能带结构、态密度和光吸收谱，为解释纳米晶的发光机制提供了理论依据。

2 计算模型及方法

实际的晶粒镶嵌结构比较复杂，晶粒内部、晶粒 /SiO₂ 界面和 SiO₂ 基质中都存在大量的缺陷，因此难以建立用于计算其物理性质的精确模型，而且随着模型中原子数的增多，对模拟计算的客观条件要求也会非常苛刻。Weissker 等人^[7]曾在 SiC 基质中构建了近百个原子的浑圆锗晶模型，并利用独立粒子近似的方法计算了该结构的光学性质。这种结构对研究光致发光特性与纳米晶粒尺度的关系十分有用，并为量子限制模型提供了依据。但它在研究纳米结构的界面成键对光发射特性的影响方面略显不足，而且他们利用了维也纳从头算程序包 (VASP)，其计算精度相对较低。为了提高计算精度并能更多地了解晶粒界面成键对材料光学性质的影响，本文采用微小尺度的纳米结构，在方石英晶体的超晶胞中去掉 Si 与 Si 之间的氧原子，并将悬挂的 Si 键连接起来，再用 Ge 原子替换掉里面的

图 1 SiO₂ 中的锗晶结构模型

部分 Si 原子, 得到了图 1 所示的 Ge 晶结构。为了作比较, 同时建立了 SiO_2 掺杂 Ge 的模型。

先对体系进行几何优化, 然后计算其能带结构、态密度和光学性质。采用密度泛函理论的平面波近似方法和交换-关联能函数选择 GGA-PBE, 质量为倒易空间的超软质量 (ultrasoft), 精度为 $1.0 \times 10^{-6}\text{eV}$, 截断能量设为 300eV 。采用 BFGS 算法分别计算了氧原子的 $2s, 2p$ 轨道、硅原子的 $3s, 3p$ 轨道以及 Ge 的 $4s, 4p$ 轨道所对应的能态。在计算 Ge 晶模型时, K 点采样设置为 $2 \times 3 \times 3$; 为了便于比较, 还计算了具有相似结构的 Si 晶模型及基质 SiO_2 的能带。

3 结果与讨论

为了验证设置参数的可靠性以及计算的准确性, 先对块体方石英进行优化并计算其能带, 得到晶格常数 $a=b=c=6.99\text{\AA}$, 硅氧键长为 1.60\AA , 氧键键角为 143.6° , 硅键键角为 109.4° ; 而相应的实验数据^[8] 分别为 $a=b=c=7.33\text{\AA}$, 硅氧键键长为 1.58\AA , 氧键键角为 146.7° , 硅键键角为 107.8° ; 禁带宽度的计算值为 5.78eV , Daldosso 等人的计算值为 5.84eV 。从数据比较中可以看出, 本文的计算方法的可信度较高。

3.1 几何结构

优化前后体系状态的变化如表 1 所示。从表 1 中可以清楚地看到, Ge3 结构的离子能量梯度、原子受力和原子半径梯度的值均比较高, 这说明 Ge3 结构的稳定性低于 Ge1 和 Ge5 结构; 对比 Si3 和 Si5 的数值, 也可以看出 Si3 结构不如 Si5 结构稳定; Ge3 和 Si3 结构的晶格畸变都比较大, 这很可能是由于 Ge3 及 Si3 结构具有不对称性的缘故, 这也可以解释为什么实验中观

察到的镶嵌纳米晶粒都具有浑圆的形状这一现象^[9]。

3.2 电子结构

计算纳米晶及锗掺杂模型的能带结构, 其结果如图 2 和图 3 所示。从能带图中可以看到, 对于两种第 IV 主族元素 Ge 和 Si 的镶嵌结构, 纳米晶嵌入所产生的定域化能级位于 SiO_2 禁带的上半部分, 其特征类似于晶格中的缺陷, 使基质晶格振动中出现局域振动模, 从而在带隙中产生新能级。从能带结构的变化趋势来看, 随着晶粒的增大, 带隙中的能级逐渐向费米能级靠近, 且趋于密集, 这和 Weissker 等人^[7] 的计算结果一致。Ge1 结构引入的新能级在 5.4eV 处, 比基质 SiO_2 空带低约 0.5eV ; Ge3 结构能级在 3.3eV 和 5.1eV 处; Ge5 结构能级位于 3.3eV 和 4.8eV 处。由于禁带顶部 6eV 以上主要表现的是 SiO_2 的性质, $0\text{eV} \sim 4\text{eV}$ 主要表现的是 Ge 和 Si 的性质, 所以本文认为 Ge3 的 3.3eV 能级和 Ge5 的 3.3eV 能级是由于晶粒内部引入 Ge-Ge 键而产生的, 而 Ge5 的 4.8eV 能级、Ge3 的 4.9eV 能级和 Ge1 的 5.1eV 能级则是由于引入 Ge-O 键而产生的。在硅晶粒结构中, Si3 的 4.3eV 能级和 Si5 的 4.6eV 能级都是较深入 SiO_2 带隙的能级, 其源于硅晶中的 Si-Si 键。比较能带结构后可以发现, 纳米晶粒结构界面处的 Ge-O 键与 Si-O 键的能级都靠近基质的价带。随着晶粒尺寸的增大, 晶粒界面处的 Ge-O 键或 Si-O 键的数量会增多, 因此界面键对应的能带态密度会相应增大。从图 4 和图 5 的态密度图中可以清楚地看出这种趋势。在锗晶模型中, Ge3 和 Ge5 价带带尾附近 3.3eV 处出现的峰值为晶粒内部结构对应的能带。靠近带

表 1 优化后纳米晶结构的能量梯度、原子受力、原子半径梯度及热焓值

Modle	$dE/\text{ion} (10^{-6}\text{eV})$	$ F _{\max} (10^{-2}\text{ev}/\text{A})$	$ dR _{\max} (10^{-3}\text{A})$	enthalpy (10^4eV)
Ge1	10.39	2.970	0.8748	-1.5750
Ge3	94.00	12.67	17.78	-2.8869
Ge5	2.857	2.175	2.148	-1.3987
Si3	7.906	4.299	1.681	-1.4878
Si5	5.416	3.533	1.301	-1.3998

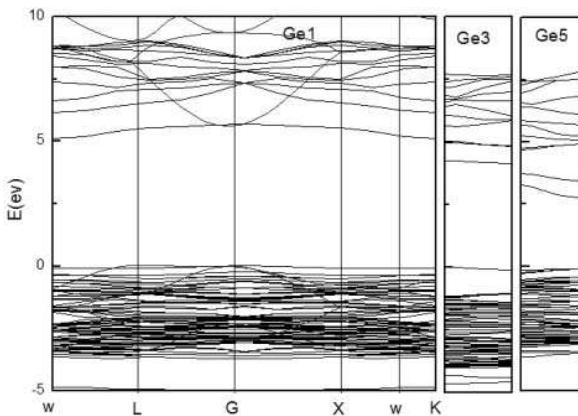


图2 锗晶模型的能带结构

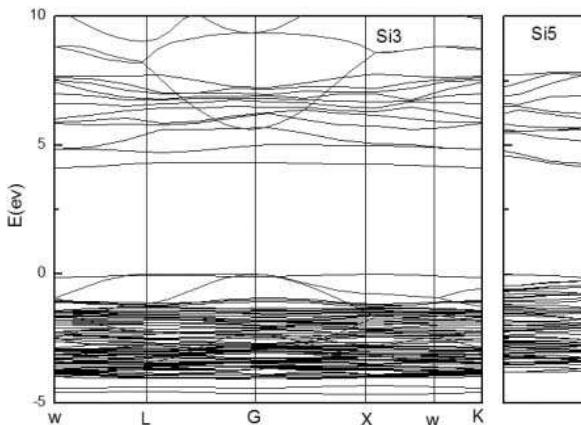


图3 硅晶模型的能带结构

尾处约 5.0eV 附近的 Ge-O 键所对应的态密度随晶粒的增大而增大，且有略向费米能级移动的趋势。这可能是因为随着晶粒的增大，Ge-O 键中的 Ge 的极性会相应有所变化所致。硅晶模型的态密度也有类似的变化情况。

3.3 光学性质

图 6 和图 7 分别是锗晶结构和硅晶结构的吸收谱。Ge1 结构的吸收峰值在 10.2eV 处，Ge3 结构的吸收峰值位于 9.1eV 处，Ge5 结构的吸收峰值位于 8.5eV 处。可以看出，随着锗晶粒的增大，光吸收峰值逐渐向长波方向移动。我们从图中还可以清楚地看到，Ge5 结构及 Ge3 结构的吸收边相对晶体 Ge 的吸收边发生了蓝移，这说明晶粒镶嵌结构出现了带隙展宽效应。量子限制模型的一个突出特点就是带隙展宽效应^[10]，而相对于块体材料，镶嵌结构的带隙展宽正是其量子限制效应的体现。但是随着纳米晶粒的

增大，量子限制模型的带隙展宽效应会增强，而计算结果却显示尺寸较大的 Ge5 结构的带隙比较小的 Ge3 结构的要宽。这说明 Ge 纳米结构中存在适用量子限制模型的最小尺寸限。我们在分析硅晶结构后可以得出，Si 纳米结构中同样存在适用量子限制模型的尺寸底线。Ge5 结构和 Si5 结构的光吸收峰位于紫外区域，离可见光区较远，其光吸收边也位于蓝紫光区，而我们在实验中观察到尺寸较小的纳米结构在黄光区域有较强的光致发光峰^[4]，这说明纳米结构的可见光发射是通过电子的带间跃迁或激子来实现的。Ge5 结构的光吸收谱峰值位于 8.5eV 和 13.0eV 处，电子的带间跃迁发光的峰值应该为 4.5eV，这依然不是可见光，因此可排除带间跃迁的可能性，即纳米结构的可见光发射只可能源于激子。由于锗和硅都是半导体，相对于 SiO_2 ，其电子容易受激发，因此激子的产生即电子-空穴对的激发是在纳米晶粒内发生的，而电子-空穴的复合一般发生在价带底与带隙能级及导带之间。由前面的讨论可知，Ge-O 键或 Si-O 键引入的能级恰好位于价带底，因此激子的复合发光是在界面的 Ge-O 键或 Si-O 键处发生的，所以本文支持 Fauchet 研究小组的观点，认为小尺寸纳米晶结构的光发射来自晶粒界面处的 Ge-O 键或 Si-O 键。

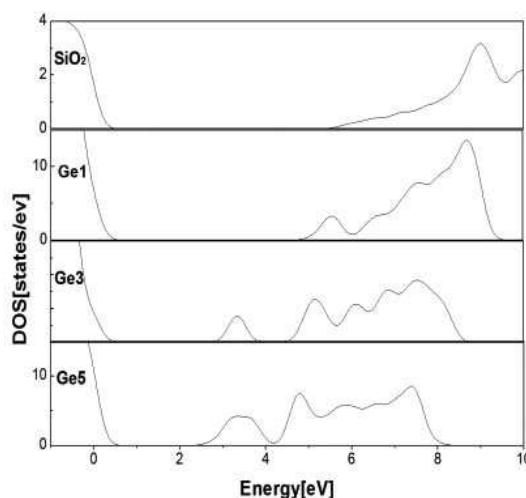


图4 锗模型的态密度图

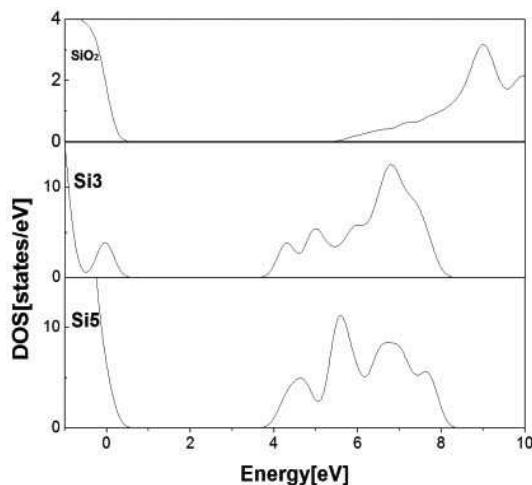


图5 硅模型的态密度图

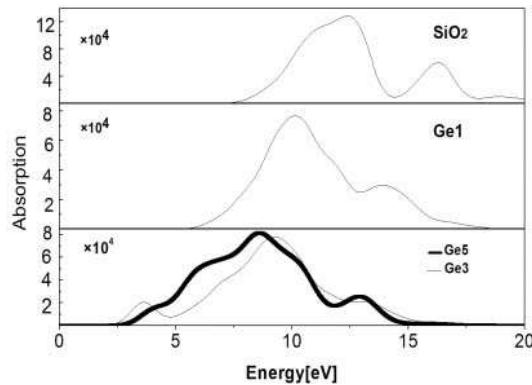


图6 铋晶结构的光吸收谱

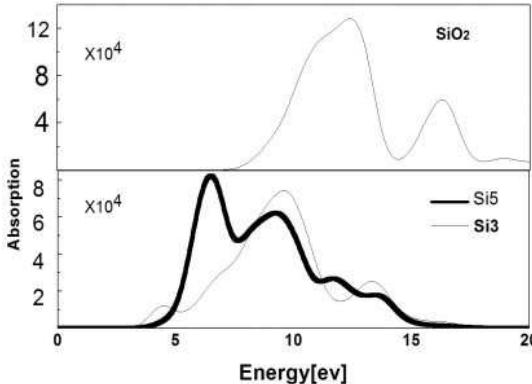


图7 硅晶结构的光吸收谱

4 结论

本文采用基于平面波赝势的第一性原理对同一基质中镶嵌不同尺寸的锗纳米晶和硅纳米晶的模型进行了计算，并就计算结果进行了讨论，认为存在适用量子限制效应的最小晶粒尺寸。对于纳米晶的光发射机制，本文支持Fauchet等人的观点，认为微小尺寸纳米硅的光发射主

要来源于晶粒界面处的Si-O键；同时提出，小尺寸纳米锗结构的光发射机制同硅晶相似，即来自晶粒界面处的Ge-O键。

参考文献

- [1] Canham L. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10): 1046.
- [2] Y Kanemitsu, H Ut, Y Masumoto, et al. Luminescence of nc-Ge/SiO₂ structure[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(18): 2187.
- [3] Y Fukunishi, Y Kanemitsu, M Iiboshi, et al. Mechanisms for luminescence from nanoscale Si/SiO₂ systems [J]. *Physica E*, 2000, **7**(3): 456–460.
- [4] Yoshihiko Kanemitsu. Mechanism of visible photoluminescence from oxidized silicon and germanium nanocrystallites [J]. *Thin Solid Films*, 1996, **276**(1): 44–46.
- [5] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M, et al. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots:The Role of Oxygen [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**(1): 197–250.
- [6] Qin G G, Li Y J. Photoluminescence mechanism model for oxidized porous silicon and nanoscale-silicon-particle-embedded silicon oxide [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**(8): 85309–85315.
- [7] H-Ch Weissker, J Furthmuller, F Bechstedt. Optical properties of Ge and Si nanocrystallites from ab initio calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**(15): 155327.
- [8] D Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(11): 7892–7895.
- [9] 黄伟其, 刘世荣, 胡林. 激光诱导生成锗纳米晶体量子点 [J]. *量子电子学报*, 2006, **23**(1): 99–102.
- [10] M Zacharias, P M Fauchet. Light emission from Ge and GeO₂ nanocrystals [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, **230**(27): 1058–1062.
- [11] Osamu H, Kazutaka O, Yuichi O. Blue-light emission from sputtered Si:SiO₂ films without annealing [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(4): 538.
- [12] Puzder A, Williamson A J, Grossman J C, et al. Surface chemistry of Sillion nanoclusters [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**(9): 097401.
- [13] Vasiliev I, Chelikowsky J R, Martin R M. Surface oxidation effects on the optical properties of sillion nanocrystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**(1): 121302.