



论文

Si/SiO₂和Si/SiN_x/SiO₂超晶格的能带结构魏屹^①, 董成军^①, 徐明^{①②*}

① 四川师范大学物理与电子工程学院, 固体物理研究所低维结构物理实验室, 成都 610068;

② 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016

* 联系人, E-mail: hsuming_2001@yahoo.com.cn

收稿日期: 2009-09-06; 接受日期: 2009-10-14

教育部留学回国人员科研启动项目(批准号: 教外司留[2007]1108)和四川省青年科技基金(编号: 08ZQ026-025)资助项目

摘要 利用Kronig-Penney模型从理论上计算了Si/SiO₂和Si/SiN_x/SiO₂多层膜结构中量子阱的能带结构, 进一步分析了各亚层薄膜厚度对能带结构和有效质量的影响. 结果发现, 适当减少亚层的厚度都能使得纳米Si薄膜的带隙发生明显宽化. 在Si/SiO₂超晶格中, Si量子阱层带隙能量随着Si层厚度的变化符合 $E_{PL}(eV)=1.6+0.7/d^2$ 关系, 与我们的计算结果十分吻合. 在Si/SiN_x/SiO₂超晶格系统中, 可以通过控制各亚层厚度, 尤其是Si和SiN_x层厚度, 均能够有效地控制发光.

关键词
K-P 模型
超晶格
能带结构
Si 层厚度
带隙宽化
量子限制效应

自从 1990 年Canham^[1]首次发现多孔硅的强室温光致发光现象以来, 人们已开展了大量的研究致力于硅基纳米材料的微观结构和发光特性. 但是很多Si基材料发光强度低、化学结构不稳定^[2~5], 而且光致发光的起源也还存在很大的争议. 量子阱结构模型是一种解释硅纳米结构的有效方法, 已有不少研究组报道了a-Si/SiO₂、a-Si/SiN_x结构可见光致发光(PL)的相关研究^[2~6]. Si基纳米材料量子限制的研究对光电子及其应用具有重要的意义, 而Si/SiO₂量子阱多层膜又被认为是第三代高效光伏电池的备用材料.

一般地, a-Si/SiO₂量子阱结构中Si的带隙为 1.12 eV, SiO₂带隙为 8.8 eV. 理论上讲, a-Si/SiO₂结构的带隙可以在 1.1~8.8 eV的范围变化, 并且随着a-Si阱层厚度的降低, PL光谱谱线发生蓝移^[7,8]. 尽管一些研究者假定a-Si/SiO₂系统PL源自于Si-SiO₂界面或SiO₂中的缺陷^[9,10], 但是仍然不排除当阱层厚度小于晶格长数时部分PL源自于量子限制效应^[1,9,10]. 通常,

a-Si/SiO₂系统可以有效的增加发光效果, 但SiO₂中Si电子的电致发光所需的电场强度大于 6 MV/cm, 空穴则需 10 MV/cm^[11], 这一电场强度接近于SiO₂的击穿电压. 而SiN_x($x=1.33$)的带隙是 4.6 eV^[12], Si-Si₃N₄界面处的电子和空穴的势垒为 2.0 eV和 1.5 eV, 因此电子和空穴SiN_x所需要的电场强度仅为 2~4 MV/cm^[13], 远低于SiO₂的击穿场强. 因此制备Si/SiN_x/SiO₂多层膜将有可能获得强的Si电致发光. 实验上我们已观察到Si/SiN_x/SiO₂多层膜中强的光致发光^[14].

我们知道, Kronig-Penney模型是计算多层膜和量子点超晶格能带结构的有效模型^[15], 但Si/SiN_x/SiO₂多层膜的能带结构还没有详细的理论计算. 本文运用Kronig-Penney模型从理论上探讨了Si/SiO₂和Si/SiN_x/SiO₂多层膜结构中的Si量子阱的电子性质. 通过引入SiN_x亚层前后能带结构与有效质量的对比, 分析了SiN_x层对多层膜结构的影响, 计算了各亚层厚

度的变化对薄膜能带结构的影响, 并以期能够对此类多层膜发光结构的进一步实验研究提供理论指导.

1 K-P 模型计算与能带结构分析

1.1 Si/SiO₂ 多层膜系统

本文首先运用Kronig-Penney模型计算了电子在Si/SiO₂多层膜结构中的性质. 多层膜结构的有效势垒如图(1)所示, Si量子阱被限制在SiO₂势垒中, 阱层的厚度为 d , SiO₂层的厚度为 b , 势垒高度为 $V_{1e,1h}$, Si/SiO₂多层膜结构的周期长度 $l_1 = d + b$. 横向的量子限制被忽略. z 为传播方向. 为了减少粒子对能带结构计算的影响, 认为电子和空穴没有联系.

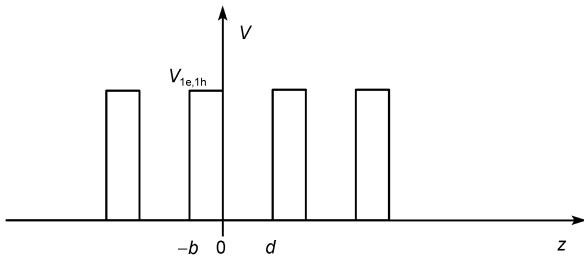


图1 Si/SiO₂ 多层膜结构示意图

Si/SiO₂多层膜结构粒子势场:

$$-b < z < d, V(z) = \begin{cases} 0, & 0 < z < d, \\ V_{1e,1h}, & -b < z < 0, \end{cases} \quad (1)$$

其他区域 $V(z) = V(z + nl_1)$, $n = 0, \pm 1, \pm 2$, 其中, e 和 h 分别对应电子和空穴, 利用有效哈密顿计算电子和空穴状态.

$$H_{e,h} = \frac{-\hbar^2}{2m_{e,h}^*} \frac{d^2}{dz_{e,h}^2} + V(z_{e,h}), \quad (2)$$

其中, $m_{e,h}^*$ 是载流子的有效质量. 基于得到的哈密顿量 $H_{e,h}$, 采用有效质量理论(EMT)和能带近似法(BPA)进行计算. 阱层和势垒之间有效质量的变化被忽略, 则Hamiltonian($H_{e,h}$)的特征方程如下:

$$\cos(k_{z,e,h} l_1) = \frac{\beta_{e,h}^2 - \alpha_{e,h}^2}{2\alpha_{e,h}\beta_{e,h}} \sinh(\beta_{e,h} b) \sin(\alpha_{e,h} c) + \cosh(\beta_{e,h} b) \cos(\alpha_{e,h} c), \quad (3)$$

其中, $\alpha_{e,h} = \sqrt{\frac{2m_{e,h}^* E_{e,h}}{\hbar^2}}$, $\beta_{e,h} = \sqrt{\frac{2m_{e,h}^* (V_{1e,1h} - E_{e,h})}{\hbar^2}}$, $k_{z,e,h}$ 是波矢, 与 z 方向平行.

接下来计算确定 $E_{e,h}$ 的特征值. 通过求解方程(3), 可以获得色散关系, 即 $E_{e,h}$ 与特征向量 $k_{z,e,h}$ 的关系. 改变参数来得到相应的能带结构及其变化关系, 利用色散曲线还可能得到Si/SiO₂超晶格模型的有效质量.

表1 K-P 模型结构有效势垒参数

m_e/m_0	m_h^*/m_0	$V_{1e,1h}$ (eV)	$V_{2e,2h}$ (eV)
0.9163	0.154	3.2	1.9

计算Si/SiO₂超晶格结构的 $E_{e,h} \sim k_{z,e,h}$ 色散关系的参数见表1. 通过改变各亚层的厚度, 我们可以得到Si/SiO₂超晶格结构 Γ_1 和 Γ_2 能带间的带隙变化曲线(图2). 当Si层(或SiO₂层)的厚度发生变化时, SiO₂层(或Si层)的厚度保持为1 nm不变. 随着各亚层厚度的减小, 带隙均发生了宽化. Lockwood和Lu等人^[7]从实验上研究了Si/SiO₂超晶格在室温条件下的PL特性, 发现当非晶Si层厚度 d_{Si} 在1~3 nm之间变化时, PL峰位置从2.3~1.68 eV变化; PL峰值能量很好地符合 $E_{PL}(\text{eV}) = 1.6 + 0.7/d^2$. 图2中分别列出了文献[7]和文献[16]的研究结果, 对照发现, 我们的计算结果与他们的结果较为吻合, 可见K-P模型是一种计算Si/SiO₂等各类超晶格结构的有效方法. 由此还可以确定, Si/SiO₂超晶格中发光起因于量子限制效应, 它们引起的直接带隙复合发光占据着支配地位. 最近, Fang等人^[17]用等离子体增强化学气相沉积制备的Si/SiO₂多层量子阱薄膜, 发现当Si亚层厚度从4 nm减小到1 nm时, PL发光能量从1.2 eV增大到1.6 eV, 这一结果也被认为与限制效应相关. 结合我们的计算结果, 认为PL能量位置的变化与Si/SiO₂多层膜样品的SiO₂亚层的厚度有关.

从图2中可以看到, PL发光情况还与SiO₂亚层厚度有关. Si层与SiO₂层厚度增大均导致PL发光能量明显减小, 而在Si/SiO₂多层结构中SiO₂层厚度的变化对PL峰位的影响更为明显. 文献[16]中给出了关于Si/SiO₂多层膜结构的从头计算结果, 发现当SiO₂层厚度从3 nm下降到1.14 nm时, 样品的发光位置从

1.35 eV 升高至 1.6 eV. 显然, SiO_2 层厚度的增加导致了超晶格结构中量子限制效应的减弱, 与我们的计算结果基本一致. 因此, 可以通过改变 SiO_2 层厚度来改变超晶格结构的能带结构, 调节发光能量, 为全硅基发光结构的制备提供可靠的理论支持.

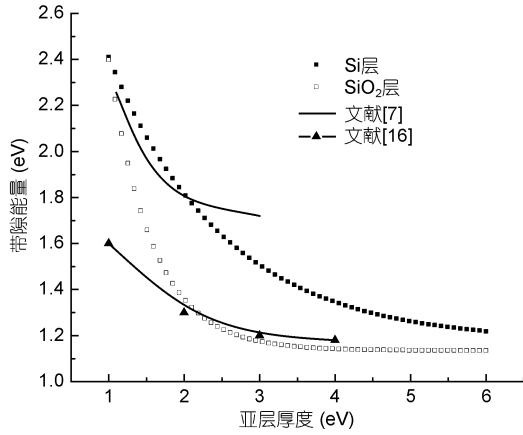


图 2 Si/SiO_2 多层膜中 Si 阱层的带隙能量随各亚层厚度的变化

1.2 $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ 多层膜系统

利用 K-P 模型, 在 Si (1.12 eV) 和 SiO_2 (8.8 eV) 之间引入了 SiN_x (4.6 eV) 层. 模型结构的有效势垒如图 3 所示, Si 量子点被限制在由 SiN_x 和 SiO_2 所组成的势阱势垒当中, 令阱层的厚度 $cd = d'$, SiN_x 层的厚度为 $oc = c'$, 势垒高度为 V_2 , SiO_2 层的厚度为 $bo = b'$, 势垒高度为 V_1 , $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ 多层膜结构成周期排列, 周期 $l_2 = c' + b' + d'$. 与 Si/SiO_2 系统相似, $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ 多层结构中横向量子限制被忽略, 并认为电子和空穴没有联系, 阱和势垒之间有效质量的变化可以忽略. 经过计算, $E_{e,h}$ 与波矢 $k_{z,e,h}$ 之前关系方程如下:

$$\left[\left(\frac{\beta_{e,h}'^2 + \gamma_{e,h}'^2}{2\beta'\gamma'} \right) \text{sh}(\beta_{e,h}' b') \text{sh}(\gamma_{e,h}' c') + \text{ch}(\beta_{e,h}' b') \text{ch}(\gamma_{e,h}' c') \right] \times \cos(\alpha_{e,h}' d') - \left[\frac{(\alpha_{e,h}'^2 - \gamma_{e,h}'^2)}{2\alpha_{e,h}' \gamma_{e,h}'} \text{ch}(\beta_{e,h}' b') \text{sh}(\gamma_{e,h}' c') + \frac{(\alpha_{e,h}'^2 - \beta_{e,h}'^2)}{2\alpha_{e,h}' \beta_{e,h}'} \text{sh}(\beta_{e,h}' b') \text{ch}(\gamma_{e,h}' c') \right] \sin(\alpha_{e,h}' d') = \cos(k_{z,e,h} l_2), \quad (4)$$

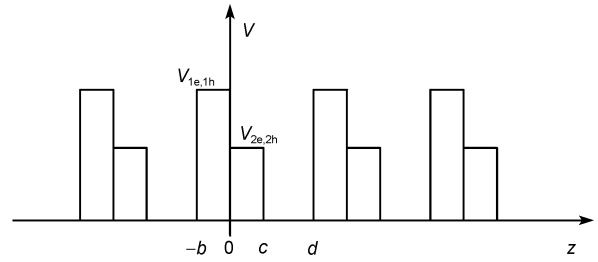


图 3 $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ 多层膜结构示意图

$$\text{其中 } \alpha_{e,h}' = \sqrt{\frac{2m_{e,h}^* E_{e,h}}{\hbar^2}}, \quad \beta_{e,h}' = \sqrt{\frac{2m_{e,h}^* (V_{1e,1h} - E_{e,h})}{\hbar^2}}, \\ \gamma_{e,h}' = \sqrt{\frac{2m_{e,h}^* (V_{2e,2h} - E_{e,h})}{\hbar^2}}.$$

通过求解方程(4), 我们计算 $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ 超晶格结构的能带结构. 当相应亚层的厚度发生变化时, 其它层的厚度保持 1 nm 不变. 通过改变各亚层的厚度我们可以得到 $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ 超晶格结构 Γ_1 和 Γ_2 能带间的带隙变化曲线(图 4). 从图中可以看出, 随着各亚层厚度的减小, 带隙发生了宽化. 对比两类超晶格结构带隙能量图可以看到, 引入 SiN_x 结构后, 带隙能量 $E_g(d_{\text{Si}}=1 \text{ nm})$ 从 2.3 eV 下降到 1.7 eV, 可以认为是由超晶格势垒层增厚所致. 从图中还可以看出, 较之 Si/SiO_2 超晶格结构, SiN_x 和 SiO_2 层厚度变化比 Si 层所引发的带隙能量改变更为显著, SiN_x 层作用效果介于二者之间. 因此实验操作中, 通过控制各亚层厚度, 尤其是 SiN_x 层厚度, 可以有效地控制 Si 基多层结构的发光. 对于引入 SiN_x 层的 $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ 超晶格中, 不仅存在 $\text{Si}-\text{O}$ 键、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 还增加了 $\text{Si}-\text{N}$ 键

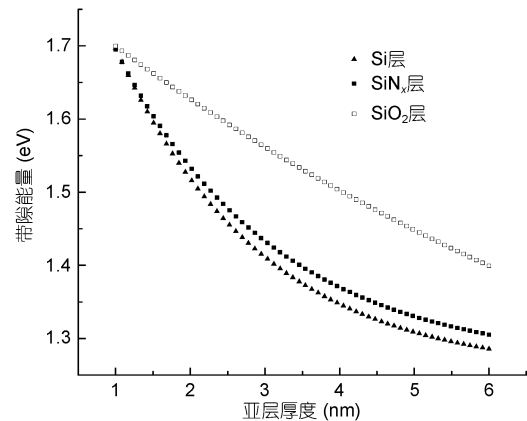


图 4 $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ 多层膜中 Si 阱层电子的带隙能量随各亚层厚度的变化

等结构^[14]. Si—N键能够较好地钝化Si/SiO₂界面, 增强光生载流子的辐射复合几率, 因而Si/SiN_x/SiO₂超晶格结构可以作为一种更有效的发光结构.

此外我们还计算了空穴能带结构随 Si 层厚度的变化情况(如图 5 所示), 计算显示空穴的带隙结构随各亚层的变化趋势与电子情况较为相似. 结果发现随着厚度的变化, 带隙也发生了宽化, 只是相对于电子, 带隙的数值偏小. 这一计算结果显示了空穴在超晶格中的局域特性, 即由于电子和空穴有效质量的不同所引起的.

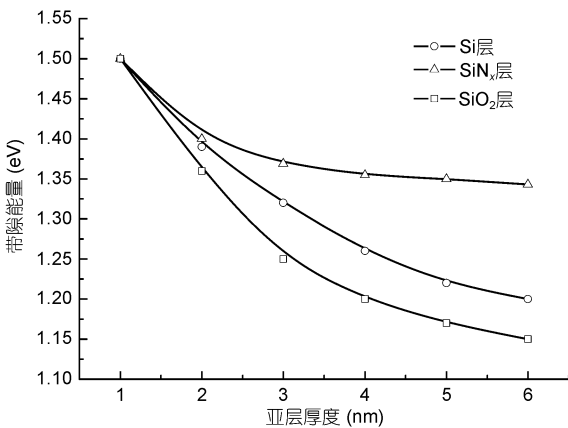


图5 Si/SiN_x/SiO₂多层膜中Si阱层空穴的带隙能量随各亚层厚度的变化

2 有效质量计算

前面已计算了Si/SiO₂和Si/SiN_x/SiO₂超晶格结构的纵向色散关系, 两系统均显示出第一激发态扩散更强的趋势. 进一步我们还计算了这两类超晶格结构的纵向有效质量. 本文在计算过程中所引用的有效质量为硅材料材料的有效质量数值, 没有考虑到有效质量在各层之间的变化, 更没有考虑到亚层厚

度对有效质量的影响. 在此, 我们进一步对有效质量进行计算, 为超晶格的有效质量的取值供了依据, 并以此对两系统中电子的传导情况进行分析. 有效质量均以自由电子 m_0 为单位进行计算. 表2为两组超晶格结构中的纵向电子有效质量. 从表2可知, 两类结构中当Si层厚度减小时, 电子和空穴的有效质量均增加.

表2 电子有效质量随 Si 层厚度的变化

Si 层厚度(nm)	m_e^*/m_0	m_h^*/m_0
1.0	1.5842	0.7067
1.5	1.3579	0.6269
2.0	1.2265	0.5853
2.5	1.1397	0.5678
3.0	1.0801	0.5611

3 结论

本文采用Kronig-Penney模型从理论上探讨了Si/SiO₂和Si/SiN_x/SiO₂多层膜结构中Si量子阱的能带结构. 计算得到了能量 E 与波矢 k 之间的色散关系, 进一步分析了各亚层薄膜厚度对能带结构和有效质量的影响. 研究发现, 适当减少亚层的厚度均能使得纳米薄膜的带隙发生宽化. 特别是在Si/SiO₂超晶格系统中, 带隙能量随着Si层厚度的降低而增大, 很好的符合 $E_{PL}(\text{eV}) = 1.6 + 0.7/d^2$ 关系, 理论和实验结果十分吻合. 较之Si/SiO₂超晶格结构, SiN_x和SiO₂层厚度变化比Si层所引发的带隙能量改变更为显著, 通过控制各亚层厚度, 尤其是SiN_x层厚度, 可以有效地控制Si基多层结构的发光. 引入SiN_x层的Si/SiN_x/SiO₂的超晶格结构, 不仅存在Si—O键、Si—O—Si键, 还增加了Si—N键等结构^[14], Si—N键能够较好地钝化Si/SiO₂界面, 增强光生载流子的辐射复合几率, 因而Si/SiN_x/SiO₂超晶格结构可以作为一种更有效的发光结构.

参考文献

- 1 Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. Appl Phys Lett, 1990, 57(10): 1046—1048^[DOI]
- 2 Trupke T, Zhao J, Wang A, et al. Very efficient light emission from bulk crystalline silicon. Appl Phys Lett, 2003, 82(18): 2996—2998^[DOI]
- 3 Molinari M, Rinnert H, Vergnat M. Visible photoluminescence in amorphous SiO_x thin films prepared by silicon evaporation under a

- molecular oxygen atmosphere. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(22): 3877—3879 [\[DOI\]](#)
- 4 岳瑞峰, 王燕, 李国华, 等. a-SiN_x: H薄膜的室温光致发光. *真空科学与技术*, 2000, 20(6): 390—393
 - 5 纪爱玲, 马利波, 刘激, 等. 纳米Si-SiO_x和Si-SiN_x复合薄膜的低温制备及其发光特性. *物理学报*, 2004, 53(11): 3818—3822
 - 6 Xu M, Xu S, Ee Y C, et al. Visible photoluminescence from the annealed TEOS SiO₂. *Mater Sci Eng B*, 2006, 128(1): 89—92 [\[DOI\]](#)
 - 7 Lockwood D J, Lu Z H, Baribeau J M. Quantum confined luminescence in Si/SiO₂ superlattices. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 539—541 [\[DOI\]](#)
 - 8 Xu M, Xu S, Chai J W, et al. Enhancement of visible photoluminescence in the SiN_x films by SiO₂ buffer and annealing. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(25): 251904 [\[DOI\]](#)
 - 9 Tsybeskov L, Dutttagupta S P, Hirschman K D, et al. Stable and efficient electroluminescence from a porous silicon-based bipolar device. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 2058 [\[DOI\]](#)
 - 10 Prokes S M, Carlos W E. Oxygen defect center red room temperature photoluminescence from freshly etched and oxidized porous silicon. *Appl Phys*, 1995, 78: 2671 [\[DOI\]](#)
 - 11 DiMaria D J, Kirtley J R, Pakulis E J, et al. Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands. *Appl Phys*, 1984, 56: 401 [\[DOI\]](#)
 - 12 Gritsenko V A, Meerson E E. On silicon-nitride conductivity. *Phys Stat Sol A-Appl Res*, 1980, 62(2): K131—K134 [\[DOI\]](#)
 - 13 Gritsenko V A, Meerson E E. Nonstationary transport of electrons and holes in the depolarized mode of MNOS devices—An experiment and numerical modeling. *Sov Microelectron*, 1987, 16: 19—27
 - 14 陈青云, 段满益, 周海平, 等. Si/SiN_x/SiO₂多层膜的光致发光. *发光学报*, 2008, 29(2): 363—370
 - 15 Sakly A, Safta H, Mejri H, et al. The electronic band parameters calculated by the Kronig-Penney method for Cd_{1-x}Zn_xS quantum dot superlattices. *J Alloys Compd*, 2008, 476: 648—652 [\[DOI\]](#)
 - 16 Fang F, Zhang W, Sun J, et al. Evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix prepared by reactive pulsed laser deposition. *J Mater Res*, 2009, 24: 2259—2267 [\[DOI\]](#)
 - 17 Wagner J M, Seino K, Bechstedt F, et al. Electronic band gap of Si/SiO₂ quantum wells: Comparison of ab initio calculations and photoluminescence measurements. *J Vac Sci Technol*, 2007, 25: 1500—1504 [\[DOI\]](#)

Band structure of Si/SiO₂ and Si/SiN_x/SiO₂ superlattices

WEI Yi¹, DONG ChenJun¹ & XU Ming^{1,2*}

¹ *Lab for Low-dimensional Structure Physics, Institute of Solid State Physics, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China;*

² *International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*

The band structures of Si/SiO₂ and Si/SiN_x/SiO₂ multilayers were calculated by using Kronig-Penney model. The effect of the sublayer thickness on the band structures and effective mass of electrons and holes was analyzed. It is found that the bandgap of the Si sublayer is obviously widened. For Si/SiO₂ system, the variation of the bandgap of the Si sublayer conforms to the empirical formula $E_{PL}(\text{eV})=1.6+0.7/d^2$, which is in excellent agreement with our calculations. The calculations in Si/SiN_x/SiO₂ system reveal that the luminescent position can be well controlled by controlling the Si or SiN_x sublayer thickness.

kronig-penney model, superlattices, energy band structure, thickness of Si layer, bandgap widening, quantum confinement effect