

表面钝化硅纳米线的能带结构*

尤思宇[†] 王 燕

(清华大学微电子学研究所, 北京 100084)

摘要: 采用第一性原理的方法计算了不同尺寸的(100)硅纳米线在 H 饱和及 F 饱和下的电子结构. 计算结果表明, F 饱和与 H 饱和的(100)硅纳米线均为直接禁带半导体, 但 F 饱和硅纳米线的禁带宽度和价带有效质量都远小于 H 饱和硅纳米线, 这一现象可用价带顶的 σ - n 杂化效应来解释. 计算结果还表明, H 或 F 饱和的(100)硅纳米线的极限——硅单原子链则表现为间接带隙半导体, 文中对这一现象进行了分析和讨论.

关键词: 硅纳米线; 表面钝化; 氟化; 能带; σ - n 杂化

PACC: 7125T; 7320D; 7360P

中图分类号: O471.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)11-1927-07

1 前言

一维半导体材料由于具有量子限制效应等与体材料不同的性质, 引起了人们极大的研究兴趣. 如果能用硅纳米线制备出实用的纳米电子器件, 将大大提高 IC 的集成度, 使硅技术的应用从微电子学领域扩展到纳电子学领域, 对未来电子器件及整个电子领域的发展产生极大影响^[1]. 另外, 硅纳米线本身易与现有的硅微电子工业兼容. 因此, 硅纳米线在基础研究和应用研究方面都有很好的前景.

目前, 在硅纳米线实验制作方面的探索取得了相当的成功, 已经提出了很多合成半导体纳米线的物理或化学方法^[2], 国内外也出现了关于纳米线中电子结构及输运特性的理论研究. 例如, Senger 等人^[3]用第一性原理的方法计算了 Si, Ge 等单原子链的电子结构, 发现它们均表现为金属性, 且电导率随链上的原子数和应力的不同而不同. Rurali 等人^[4]报道了利用第一原理对硅纳米线的电学特性的计算结果, 表明硅纳米线表面会出现两种重构方式, 其中一种表现为金属性, 一种表现为半导体性, 这一结果与掺杂无关. 上述研究中的纳米线均未进行表面钝化. Zheng 等人^[5]利用紧束缚近似的计算结果表明随着硅纳米线直径的减小, 其有效质量会变大, 尤其是价带, 要比体硅大得多, 禁带宽度也将明显大于体硅. 这些结果从不同的层面上反映出纳米线具有与体材料不同的独特性质.

尽管量子限制效应减小了硅纳米线的声子态密度和电声子耦合, 导致声子散射在低维结构比体硅

中弱, 但是禁带宽度增加和有效质量增大对提高器件的工作速度是极为不利的. 本文重点考虑纳米效应的另一个方面——表面效应, 以氢和氟饱和的硅纳米线为研究对象, 采用第一原理的计算方法, 考虑不同表面元素对硅纳米线禁带宽度、带边有效质量和电子结构的影响, 并对计算结果进行了详细的理论分析.

2 计算工具和模型

本文采用的密度泛函自洽计算使用了维也纳从头计算模拟程序包 (vienna *ab initio* simulation package, VASP). 这是一个进行第一性原理计算的量子力学分子动力学程序包, 采用超软赝势和投影子缀加平面波 (projector augmented wave, PAW) 方法, 并以平面波为基函数进行总能量和电子结构的计算. 本文取(100)晶向的硅纳米线为研究对象, 取横截面为正方形, 四个侧面是等价的(110)面. 边界处硅原子的悬挂键用 H 或 F 元素饱和. 考虑到计算速度, 硅纳米线的截面 $N \times N$ (N 为截面正方形边上 Si 原子个数) 从 4×4 个原子变化到 9×9 个原子不等, 对应的直径 d (对角线上硅原子的最远距离) 为 0.815~2.172 nm. 计算中采用一维超原胞近似, 即在 x 和 y 方向加足够大的真空层, 取周期为 2.7 nm, 这足以消除两根硅纳米线最外层原子之间的相互作用. z 方向为周期性的一维结构. 超原胞的俯视图结构如图 1 所示 (沿 z 方向视图). 图 1 以 9×9 硅纳米线为例, 给出了计算中采用的硅纳米线结构投影图.

计算中采用了 $1 \times 1 \times 9$ 的布里渊区 (BZ) 网格,

* 国家自然科学基金重大国际合作资助项目 (批准号: 90307016)

[†] 通信作者. Email: czylox@gmail.com

2006-05-30 收到, 2006-07-04 定稿

在由 Monkhor Pack 方案自动产生的不可约格点上进行弛豫和自洽计算. 原子结构优化中的总能收敛判据为 0.1 meV. 赝势和交换关联泛函分别采用超软赝势和 GGA91 形式. 平面波展开能量为 VASP 根据不同元素默认产生的默认值. 对于 H 饱和与 F 饱和的硅纳米线, 分别为 350 和 450 eV.

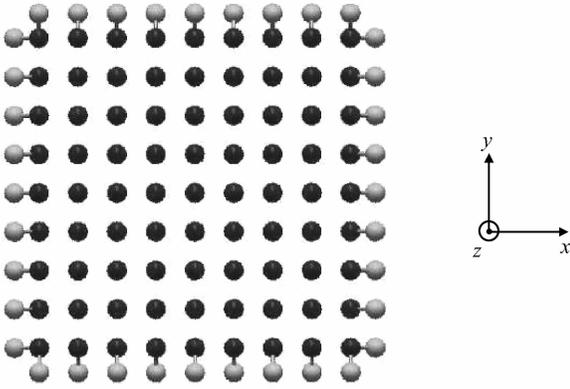


图 1 (100)方向 9×9 H 饱和硅纳米线. 内部为 Si 原子, 最外侧 36 个原子为 H 原子, 四个侧面为等效的 (110) 面.

Fig. 1 (100) 9×9 H terminated SiNW. Inner 81 atoms are Si, outer 36 atoms are H and 4 side faces are equivalent (110) surfaces.

3 计算结果与理论分析

第一原理计算中最常用来饱和表面悬挂键的为氢原子. 众所周知, 随着硅纳米线尺寸的减小, 由于量子限制效应禁带宽度将增加, 这使得硅纳米线的本征导电特性下降. 有研究表明^[6], 如果用卤素原子取代聚硅烷 (Polysilane) 链侧面上的 H 原子, 可以对其能带结构进行修饰, 降低聚硅烷的禁带宽度. 为了突出表面钝化原子对硅纳米线电子结构的影响, 选取电负性最强的卤素氟原子饱和硅表面作为参比对象. 我们分别计算了截面从 4×4 到 9×9 的六种不同直径 (100) 硅纳米线的能带结构、电荷密度分布图、态密度 (DOS) 图以及分波态密度 (PDOS) 图等, 并根据能带计算结果求出了带边的有效质量, 结果总结在表 1 中.

位于硅纳米线表面的硅原子数占总原子数的比例随着直径的减小而增大. 因此, 对于直径较大的硅纳米线, 用不同元素进行表面钝化通常并不能显著改变纳米线内部的电子结构. 也就是说, 表面改性, 对于大直径的硅纳米线影响不及小尺寸的硅纳米线,

表 1 不同直径不同表面钝化原子的硅纳米线结合能、带隙以及带边有效质量绝对值

Table 1 Combination energy, band gap, and band edge effective mass (absolute value) in SiNWs with different diameter and surface termination

尺寸			4×4	5×5	6×6	7×7	8×8	9×9
结合能(一个超原胞内) /eV	H 饱和		-140.44	-202.67	-275.73	-359.68	-454.49	-560.18
	F 饱和		-172.02	-240.17	-322.40	-413.26	-516.69	-628.77
带隙/eV	H 饱和		3.196	2.639	2.224	1.935	1.719	1.547
	F 饱和		2.118	1.547	1.541	1.531	1.383	1.300
表面 Si 原子数/总 Si 原子数			12/16	16/25	20/36	24/49	28/64	32/81
有效质量绝对值, m_0	价带	H 饱和	6.955	5.568	5.023	4.890	4.500	4.234
		F 饱和	3.014	2.566	2.089	2.054	2.106	1.955
	导带	H 饱和	1.831	1.696	1.347	1.390	1.317	1.258
		F 饱和	2.116	1.814	1.505	1.699	1.323	1.302

从表 1 中可以明显看出这一趋势. 由表 1 还可以看出, 同样尺寸的 F 饱和和硅纳米线的结合能远低于 H 饱和和硅纳米线, 由于 Si—F 键的键能比 Si—H 键大, 在和表面硅原子成键时释放出更多的能量, 因此 F 饱和比 H 饱和和硅纳米线结构更加稳定. 众所周知, DFT 方法会低估禁带宽度, 通常需要校准, 这里我们不讨论禁带宽度的绝对值大小. 但是值得注意的是, 在相同直径下, 硅纳米线表面用 F 饱和后禁带宽度的增加远不如 H 饱和的那么大, 同时从态密度 (DOS) 的分析中发现与 H 饱和一样, F 的引入也不

会在带隙中产生新的能级. 一个比较重要的现象是有效质量随纳米线直径的减小而增加, 这一结果与文献[5]的计算结果相吻合. 显然这是因为随着硅纳米线直径的减小, 孤立原子的分立能级难以组合成较宽的能带, 这使原子轨道的局域性增强. 然而有效质量的增加对提高器件的性能是极为不利的. 对相同直径的硅纳米线来说, F 饱和比 H 饱和的价带有效质量要小得多, 而导带有效质量相差不大, 这一现象尚未见到相关报道. 我们将从能带的结构和分波成键的情况进行讨论.

图 2 为 7×7 H 饱和及 F 饱和硅纳米线的能带结构. 从图中可以看出, 由于量子限制效应, 两种情况对应的禁带宽度都大大增加. 另外, 无论是 H 饱和还是 F 饱和, (100) 硅纳米线均表现出直接禁带的特征, 导带底和价带顶在布里渊区 Γ 点. 这一结论可以由体硅的能带向 (100) 方向上的投影以及量子限制效应对能带的影响得到^[7].

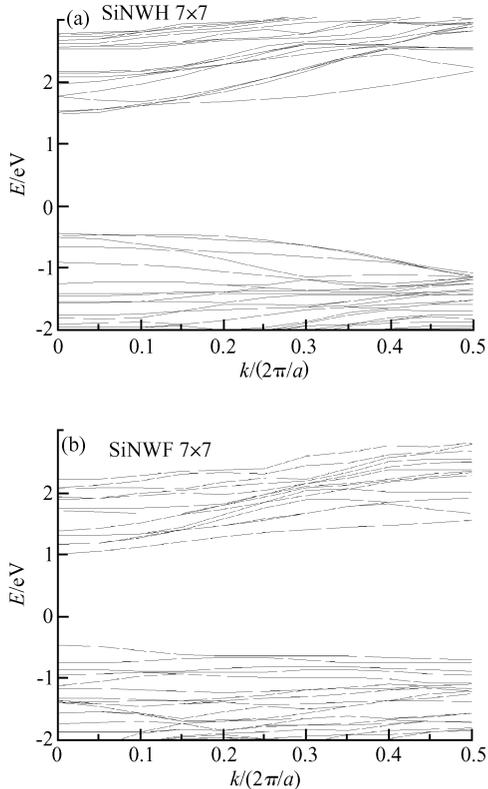


图 2 7×7 硅纳米线的能带结构 (a) H 饱和; (b) F 饱和 以费米能级为能量零点.

Fig. 2 Band structure of 7×7 SiNW (a) H termination; (b) F termination Fermi level is set to 0 eV.

图 3 给出了 7×7 硅纳米线价带边的电荷密度等高线. H 饱和的硅纳米线, 价带顶对应的电荷密度主要集中于纳米线中心部分的硅原子之间, 也就是说纳米线的价带边主要来自纳米线中心的 Si—Si 键. 而 F 饱和纳米线其价带顶电荷密度主要集中于外层 Si 原子之间及 Si 与 F 原子之间, 反映出价带边主要来自纳米线边界处的 Si—Si 键及 Si—F 键的贡献. 图 4 和图 5 给出的 7×7 硅纳米线的 PDOS 图谱证实了这一结论.

图 4 为 H 饱和硅纳米线的总 DOS 和 PDOS 图谱. 通过比较各原子的分波态密度可看出, 价带顶的态密度主要来自纳米线内部 Si 原子 3P 轨道的贡献, 因而可以推测价带顶为纳米线内部 Si—Si 成键态轨道扩展得来. 从 H 原子的 1S 态密度分布可以看出, Si—H 成键态对应的 DOS 峰在 -4.0 eV 左

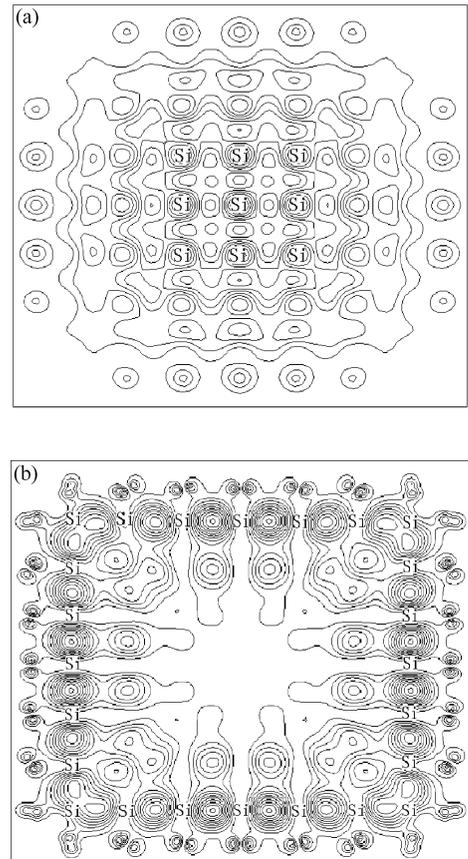


图 3 7×7 硅纳米线价带顶的截面电荷密度等高线 (a) H 饱和; (b) F 饱和

Fig. 3 Contour of valence electron in 7×7 SiNW (cross section view) (a) H termination; (b) F termination

右, 位于价带边以内, 因此氢原子的加入对纳米线价带顶的贡献可以忽略. 同样, 导带底也主要是来自内部 Si 原子 3P 轨道的贡献, 应该对应于 Si—Si 键的反键态, 相应的 DOS 峰在 1.8 eV 左右. 而边界 Si 原子的各种轨道对带边的贡献较小, 这与电荷密度分布图的直观效果是一致的.

图 5 给出了 F 饱和硅纳米线的总 DOS 和 PDOS 图谱. 价带顶的态密度与 H 饱和的情况相比, 最外层硅原子的 3P 轨道贡献最大, 内层硅原子的贡献相对较小, 而且 F 原子 2P 态的贡献不可忽略. 这说明价带顶主要由最外侧硅原子的 Si—F 成键态或氟原子的未成键的 2P 轨道组成. 对于 H 饱和与 F 饱和的导带底, 两种情况都主要由内部 Si 原子的反键态所构成, 所以不同饱和原子应对导带有效质量影响不大.

从以上分析可以看出, F 的引入主要对硅纳米线的价带边产生影响, 使得禁带宽度的增加不那么明显, 而且使电子的局域化程度有所下降, 导致有效质量也有所下降. 这种影响在 Kyozauro 等人^[6]

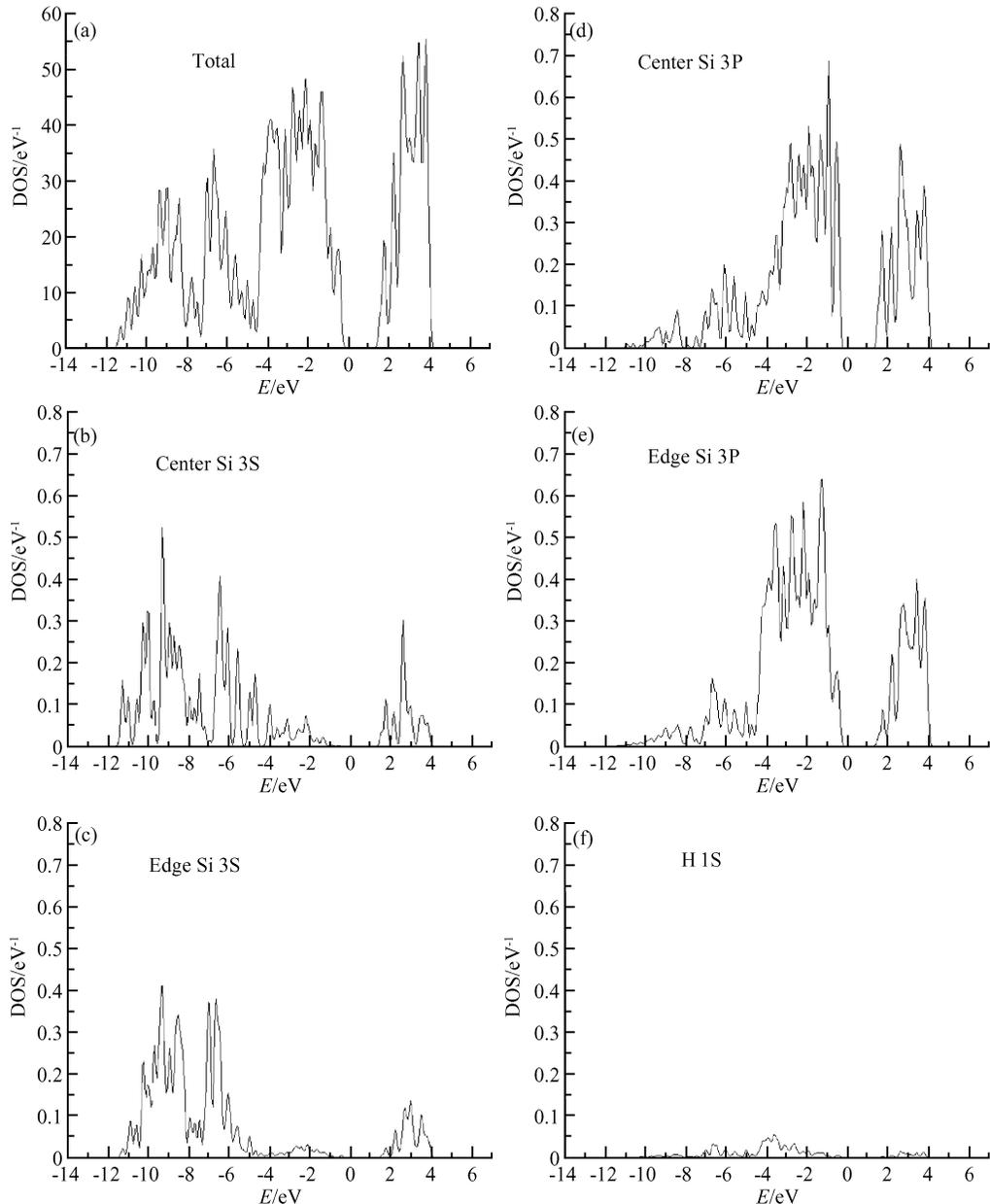


图 4 7×7 硅纳米线(H 饱和)的 PDOS 图谱 能量坐标以费米能级为 0 点, 态密度体积单位为 1 个原胞, 分别投影到纳米线中心的一个 Si 原子和边界上的一个 Si 原子 S 和 P 轨道上和 H 原子的 S 轨道上.

Fig. 4 Total DOS and PDOS (per unit cell) of 7×7 SiNW terminated with H Fermi level is set to 0eV, and PDOS is projected to the center Si (3S and 3P orbit), an edge Si (3S and 3P orbit) and a H atom(1S orbit).

研究氟化聚硅烷时已被发现. 作者将这一现象归于 F 的孤对未成键 2P 电子态混入价带边 Si 3P 态的结果(σ -n 混合效应), 即 F 的 2P 非成键电子态混入了价带边, 这一现象在其他卤化硅纳米线中也存在.

从前面的研究可以得出结论, 用不同的原子对纳米线进行表面化学修饰, 即表面改性, 可以赋予材料特殊的电学特性, 如禁带宽度、有效质量和导电特性等. 我们可以根据硅纳米线的不同应用来选择不同的钝化原子, 因此对纳米线进行表面化学修饰具有非常重要的意义.

表面钝化对纳米线的影响随着直径的减小逐渐变大, 下面我们选择一个极端情况—— 2×2 硅纳米线. 这是(100)硅纳米线在理论上可能达到的最小尺寸. 2×2 硅纳米线的结构为单链 SiH_2 在三维空间中螺旋上升的准一维体系. 在这个结构中, 每个硅原子都与两个硅原子和两个氢(或氟)原子成键. 键角为 $109^\circ 28'$, 如图 6 所示.

首先我们给出 VASP 计算得到的该结构的能带结构和态密度, 如图 7 和 8 所示.

由于 2×2 硅纳米线是(100)硅纳米线的极限情

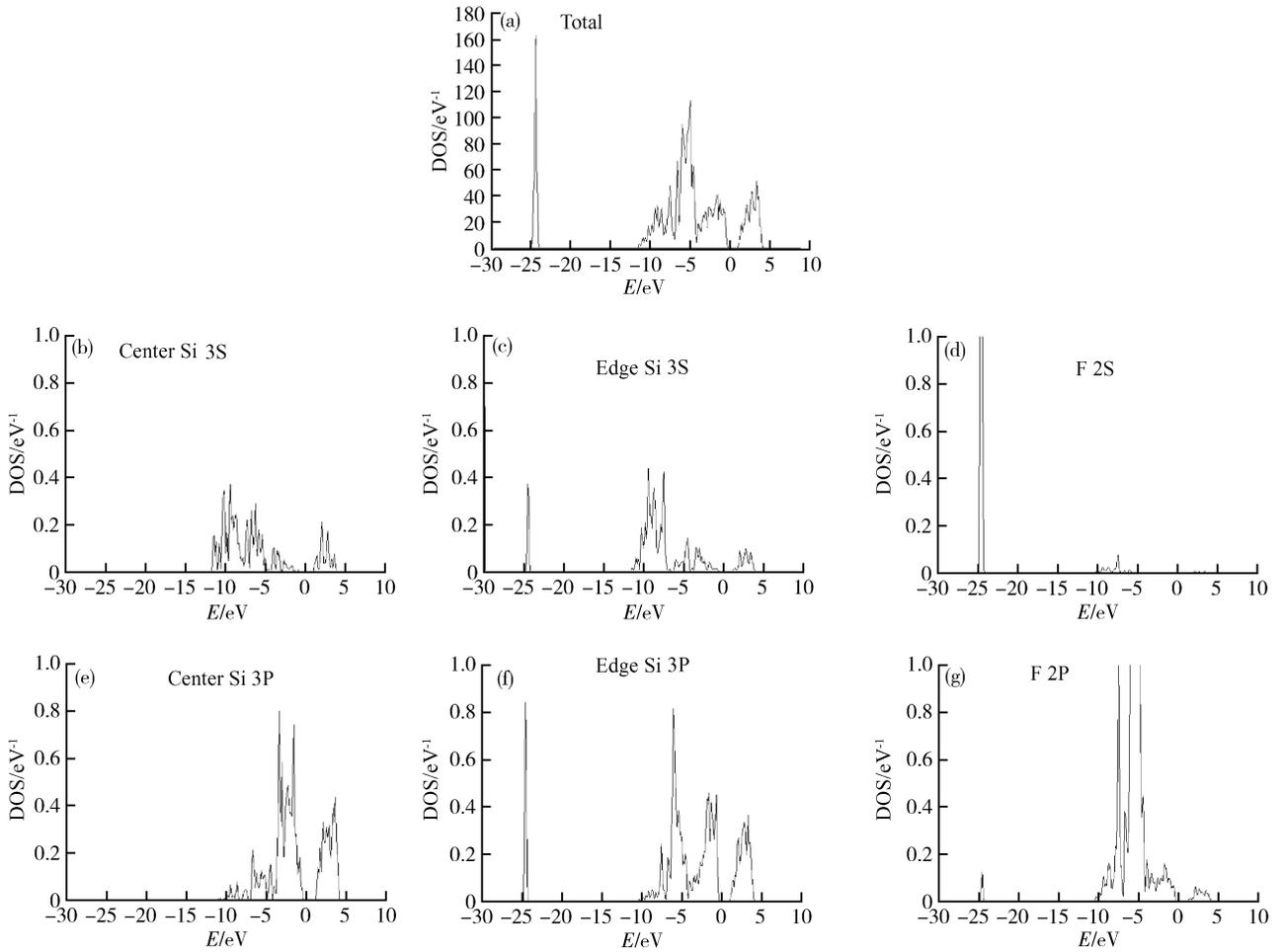


图 5 7×7 硅纳米线(F 饱和)的 PDOS 图 能量坐标以费米能级为零点,态密度体积单位为 1 个原胞.分别投影到纳米线中心的一个 Si 原子和边界上的一个 Si 原子,以及一个 F 原子的 S 和 P 轨道上.

Fig. 5 Total DOS and PDOS (per unit cell) of 7×7 SiNW terminated with F Fermi level is set to 0eV, and PDOS is projected to the center Si (3S and 3P orbit), an edge Si (3S and 3P orbit) and a F atom(2S and 2P orbit).

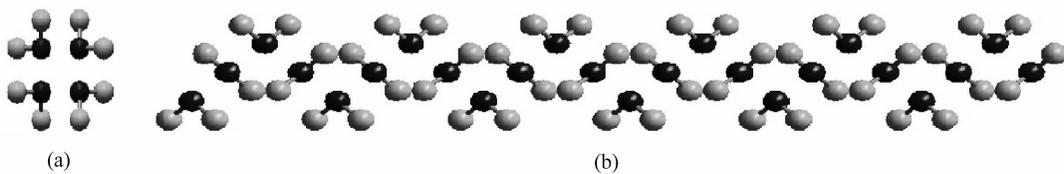


图 6 (100)硅纳米线的极限情况 (a) 2×2 硅纳米线轴向视图;(b)侧向视图 一个超原胞内含有 4 个 Si 原子和 8 个饱和原子(H 或 F).

Fig. 6 Extreme thin case of (100) SiNW (a) 2×2 SiNW cross section view;(b)Side view There are 4 Si and 8 H or F atoms in a unit cell.

况,所有硅原子都是在表面,不存在内部硅原子,从而使表面效应饱和效应得到最大化.能带计算表明,在氢饱和情况下,其禁带宽度达到了 5.2876eV,而在氟饱和情况下其带隙仅为 2.928eV,并且没有在禁带中引入新的态.这个差距是相当大的,同 7×7 硅纳米线一样,应归结为 F 的非成键电子混入价带边所致,这里就不再进行 PDOS 的分析.从图 7 所

示的能带结构中可以发现 2×2 H 饱和硅纳米线与前面介绍的各种尺寸的硅纳米线有一显著的区别,即表现为间接禁带半导体.价带顶仍然位于布里渊区原点,导带底则位于 $0.2 \times 2\pi/a$ 处(a 为体硅晶格常数,也是(100)硅纳米线在轴向的最小周期),氟化硅纳米线也是如此.众所周知,体硅的导带底有 6 个等效(100)方向的极值点,硅纳米线的截面仍近似

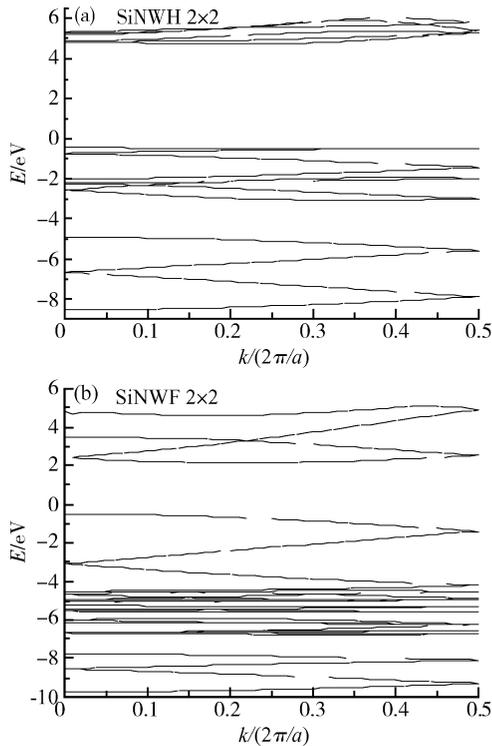


图 7 2×2 硅纳米线的能带结构 (a) H 饱和; (b) F 饱和 能量以费米能级为零点.

Fig. 7 Band structures of 2×2 SiNW (a) H termination; (b) F termination Fermi level is set to 0eV.

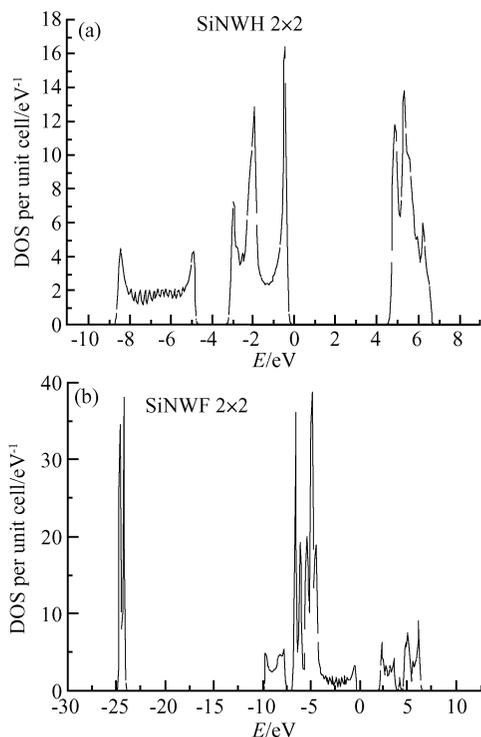


图 8 2×2 硅纳米线的态密度 (a) H 饱和; (b) F 饱和 能量以费米能级为零点.

Fig. 8 Density of states of 2×2 SiNW (a) H termination; (b) F termination Fermi level is set to 0eV.

具有体硅的周期性. 其一维的能带结构可近似看作是由体硅的能带结构向倒空间内的(100)方向投影所得, 与(100)硅纳米线轴向相垂直的 4 个能谷将投影到原点. 在(100)方向, 由于硅纳米线的第一布里渊区线度为 $2\pi/a$, 是体硅第一布里渊区在此方向尺寸的一半. 根据布里渊区折叠效应, 体硅的两个(100)方向位于 $+0.8 \times 2\pi/a$ 的能谷将折叠到硅纳米线倒空间内 $\pm 0.2 \times 2\pi/a$ 左右处. 考虑到量子限制效应的原因, 折叠到原点的 4 个能谷能量位置上升小于 $\pm 0.2 \times 2\pi/a$ 能谷的能量位置上升^[8,9]. 因此, 硅纳米线的导带底出现在布里渊区原点. 但是这一结论并不能无限推广, 当硅纳米线的直径小至 2×2 时, 横截面内的周期性完全消失, 不存在所谓的 6 个体硅等效极值点. 因此只应考虑(100)方向的布里渊区折叠效应, 这时折叠后的 $\pm 0.2 \times 2\pi/a$ 能谷将占据导带底, 2×2 (100) 硅纳米线变为间接带隙结构. 有趣的是该种 2×2 (100) 硅纳米线的同分异构体——之字形硅纳米线则表现为直接禁带半导体, 从而因潜在的光电领域的应用而受到更多的关注.

4 结论

本文用第一原理的方法计算了不同直径和不同表面钝化的(100)硅纳米线的能带结构, 除了量子限制效应导致的禁带宽度和有效质量随着直径的减小而增大之外, 我们还可以得出以下结论:

(1) F 饱和的硅纳米线价带边主要由 Si—F 键和 F 的未成键的 2P 电子决定, 由于 σ - n 混合效应, F 饱和的硅纳米线在带隙和价带有效质量上都小于 H 饱和的硅纳米线. 这在一定程度上可以补偿量子效应对硅纳米线电学特性带来的负面影响.

(2) (100) 硅纳米线的极限为 2×2 螺旋 Si 原子链结构, 表现为间接禁带半导体. 这是由于垂直于纳米线的横截面内周期性的消失所致.

基于这些结论, 我们认为: 随着硅纳米线尺寸的越来越小, 表面改性对其电学性能的影响变得越来越重要. 如果考虑硅纳米线在集成电路中的应用前景, F 饱和的硅纳米线在禁带宽度和价带有效质量上, 比起 H 饱和的硅纳米线都更有优势. 我们将进一步研究其他元素饱和硅纳米线对其电学特性的影响.

参考文献

- [1] Pei Lizhai, Tang Yuanhong, Zhang Yong, et al. Electrical properties of silicon nanowires. Chinese Journal of Electron Devices, 2005, 28(4): 257 (in Chinese) [裴立宅, 唐元洪, 张勇, 等. 硅纳米线的电学特性. 电子器件, 2005, 28(4): 257]

- [2] Morales A M, Lieber C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 1998, 279: 208
- [3] Senger R T, Tongay S, Durgun E, et al. Atomic chains of group-IV elements and II-V and II-VI binary compounds studied by a first-principles pseudopotential method. *Phys Rev B*, 2005, 72: 075419
- [4] Rurai R, Lorente N. Metallic and semimetallic silicon (100) nanowires. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 026805
- [5] Zheng Y, Rivasb C, Lake R, et al. Electronic properties of silicon nanowires. *IEEE Trans Electron Devices*, 2005, 52 (6): 1097
- [6] Motoyama H, Takeda K, Shiraishi K. Electronic structures of halogenated polysilanes. *Proceedings of Materials Research Society Symposium*, 1998, 486: 385
- [7] Buda F, Kohanoff J, Parrinello M. Optical properties of porous silicon: A first-principles study. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 1272
- [8] Read A J, Needs R J, Nash K J, et al. First-principles calculations of the electronic properties of silicon quantum wires. *Phys Rev Lett*, 1993, 70: 2050
- [9] Zhao X Y, Wei C M, Chou M Y. Quantum confinement and electronic properties of silicon nanowires. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 236805

Band Structures of Si Nanowires with Different Surface Terminations*

You Siyu[†] and Wang Yan

(*Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: (100) silicon nanowires (SiNW) with different sizes and different surface terminations are studied with first-principles calculation. The results show that the one dimensional band structures of (100) SiNW with H and F terminations are both direct bandgap semiconductors, but SiNWs with an F termination have a smaller band gap and valence effective mass than SiNWs with an H termination. This can be interpreted via the σ - n mixing effect, i. e., the non-bonding 2P electrons (n) of F atoms produce an important orbital mixing with the σ valence electrons. We also predict from the calculations that the extreme of (100) SiNW—a 2×2 helical Si atom chain—is an indirect bandgap semiconductor. This prediction is explained at the end of this paper.

Key words: SiNW; surface termination; fluorinate; band structure; σ - n mixing

PACC: 7125T; 7320D; 7360P

Article ID: 0253-4177(2006)11-1927-07

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. P0307016)

[†] Corresponding author. Email: czylox@gmail.com

Received 30 May 2006, revised manuscript received 4 July 2006