

# 非晶氮化硅纳米粒子Ⅱ：电子结构理论研究

左都罗 李道火 夏宇兴

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 合肥 230031)

**摘要** 本文研究了连续无规网络模型非晶氮化硅纳米粒子的电子结构。研究表明非晶氮化硅纳米粒子具有量子限制效应：能带分裂，最低电子跃迁能量随尺寸减小增大，是一种非晶量子点。无序度增大使能级增宽，价带顶下降。我们把这些结果和实验进行了比较，并讨论了局域长度与量子限制效应的关系。

**PACC:** 7340L, 7125M, 7155J

## 1 引言

量子点研究是一个非常热门的领域。研究得最多的是 Zn、Cd 和 Pb 的硫化物和硒化物<sup>[1-6]</sup>及多孔硅<sup>[7]</sup>等纳米微晶。很自然可以提这样一个问题：有没有非晶量子点？我们对非晶氮化硅(a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)纳米粒子吸收光谱的研究<sup>[8]</sup>，已证明这个问题的答案是肯定的。

纳米微晶的量子限制效应可用两种模型解释：1. 有效质量近似<sup>[1,6,9]</sup>。粒子尺寸接近激子玻尔半径时，电子空穴运动受到限制，能带分裂，最低电子跃迁随尺寸变小蓝移。2. 紧束缚近似<sup>[3,10]</sup>。直接以原子轨道为基函数得到随尺寸变化的带隙和分立能级。非晶材料的电子结构不能用动量空间的能带表示，由动量空间能带理论得出的有效质量近似不适应非晶纳米粒子。如果使用紧束缚近似模型，非晶态和晶态没有本质区别。因此可以肯定非晶纳米粒子同样具有量子限制效应。我们已采用紧束缚近似和 recursion 计算方法研究了晶态 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si 量子点的电子结构<sup>①</sup>，得出了能带边随尺寸的变化，并证明中心原子局域态密度能较好地描述量子点的光谱结构。本文采用同样的方法研究 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米粒子的电子结构。

## 2 计算方法及原子结构模型

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

左都罗 男，1966年生，博士，现在华中理工大学激光加工工程研究中心从事激光加工及纳米材料研究  
李道火 男，1942年生，研究员，现从事激光制粉及纳米材料等研究  
夏宇兴 男，1941年生，研究员，博士生导师，现从事激光光谱及纳米粒子光学特性等研究

① 左都罗，李道火，物理学报，1994，43(3)：424—432  
1993年5月28日收到初稿，1993年11月9日收到修改稿

(即 Slater-Koster 参数)当作可调参数. recursion 计算方法<sup>[11]</sup>是基于紧束缚近似理论发展起来的. 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

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

$\{|n\rangle\}$ 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. 我们把 recursion 系数计算至 60 级, 从  $J$ -矩阵得到的本征值选取量子点的能带边, 并用中心原子局域态密度描述量子点的分立能级结构.

文章 I 已建立了 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米粒子的 CRN 模型<sup>①</sup>. 我们选取尺寸适中键长键角分布较窄的 SN320 为基础研究电子结构随尺寸的变化. SN320 接近球形, 键长  $d = 1.72 \pm 0.04 \text{ \AA}$ , 键角  $\theta(\text{N-Si-N}) = 109.19 \pm 8.42^\circ$ , 键角  $\epsilon(\text{Si-N-Si}) = 117.43 \pm 6.94^\circ$ . 在 SN320 的中心处截取不同尺寸的球, 对截得的模型进行表面优化, 去掉仅和单个原子相连的表面原子, 模型的每一个原子至少属于一闭合环, 并对模型用 Keating 势弛豫(参见文章 I). 在计算电子结构时, 表面悬挂键用氢原子饱和. 氢表面比去悬挂键表面节约 CPU 时间, 并且同样不带来带隙态. 激光法制备的 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米粒子表面以氢键为主, 氢表面接近实际情况.

为研究键长键角畸变对电子结构的影响, 本文还给出了 SN300 模型的局域态密度及  $C_{3h}$ 对称 328 原子的  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒的局域态密度. SN300 模型表面有凹陷, 但键长键角畸变较小,  $d = 1.71 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 109.33 \pm 6.09^\circ$ ,  $\epsilon = 118.01 \pm 6.47^\circ$ .

本文使用的 Slater-Koster 参数选自文献[12]<sup>②</sup>, 这组参数只考虑了最近邻的 Si-N 相互作用及次近邻的 N-N 相互作用, 能很好地描述 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 块体的电子结构. 除表面氢键外, 用  $1/r^2$  标度( $1/r^2$ -scaling)引入键长变化对电子结构的影响.

表 1 模型结构参数

	H	Si	N	平均直径 $\bar{D}(\text{nm})$
SN320A	44	26	30	1.023
SN320B	69	60	73	1.366
SN320	110	128	150	1.747
SN300	117	108	143	
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	141	147	181	1.869

注: 因去掉了仅和单个原子相连的表面原子, SN320 及 SN300 的原子数小于文章 I 给出的原子数

### 3 计算结果

表 1 给出了经表面优化的 SN320 模型(包括从 SN320 截取的小尺寸模型 SN320A 及 SN320B)、SN300 模型及 328 原子  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 模型的结构参数. 平均直径由  $\bar{D} = \left(\frac{6N}{\pi\rho_A}\right)^{1/3}$  给出, 其中  $N$  是原子数, 它没有包括表面的 H 原子,  $\rho_A$  是文章 I 给出的原子数密度.

① 见本刊上期

② Slater-Koster 参数中的  $V(\rho\sigma)$ 、 $V(\rho\pi)$ 与文献[12]的数据数值相等, 符号相反

SN300 表面有凹陷, 因此 H 原子比例高于其他模型.

图 1 给出了由以模型 SN320 为基础得到的  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子价带顶和导带底随尺寸的变化, 其中还给出了 H 表面  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子的结果.  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子价带顶明显低于晶态纳米粒子, 导带底基本重合.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的价带顶由 N 原子  $p\pi$  轨道构成, 它的位置主要决定于次近邻的 N-N 相互作用 ( $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  块体的  $Np\pi$  局域态密度峰的宽度决定于 N-N ( $p\sigma$ ) 相互作用<sup>[13]</sup>, 这一宽度决定了价带顶的位置). 导带底由 Si 原子  $3s$  轨道构成, 位置决定于最近邻的相互作用.  $p$  轨道相互作用对近邻原子的方向非常敏感.  $s$  轨道相互作用对近邻原子的

方向不敏感. 无序对它的影响主要是键长变化的影响, 哈密顿量用  $1/r^2$  标度考虑了这一点. 非晶材料键角的相对变化比键长大得多, 并且次近邻的方向变化大于最近邻. 因此,

N 原子  $p\pi$  电子强烈感受到无序的影响, 电子运动受到限制, 与  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子相比,  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子价带顶下降. 相反, Si 的  $3s$  轨道只受到很小的影响,  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子的导带底与  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子的相近.  $a\text{-Si}$  与  $c\text{-Si}$  之间也存在这种区别<sup>[14]</sup>.

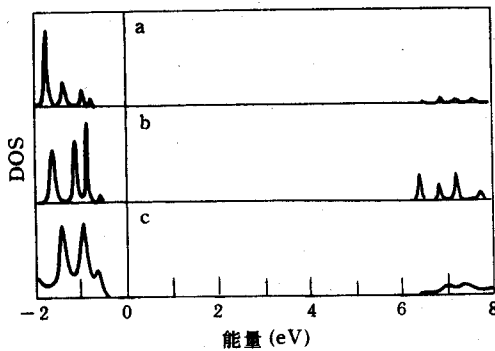


图 2 不同尺寸  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子中心 N 原子的局域态密度  
a SN320A, b SN320B, c SN320

态密度出现明显的峰值结构, 不同尺寸的态密度峰存在对应关系. 随颗粒尺寸减小, 态密度峰变窄, 并逐渐远离块体的带边. 这些特点表明  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子具有量子限制效应, 是一种非晶量子点. 它们是晶态和非晶态量子点的共性. SN320A 模型 Si 原子局域态密度呈连续谱形式. 这是因为颗粒太小, 表面态在中心原子上有较大权重. 图 4 给出了 SN320A 模型表面  $\text{Si-H}$  键 H 原子的局域态密度 (N-H 键表面态远离带边<sup>[12]</sup>, 可不予考虑), 态密度在 6.2 eV 至 6.8 eV 之间有较大的比例. 非表面态的态密度在这一区间幅值较低 (如图 3c). 表面态和非表面态峰值位置存在差异, 叠加的结果使这一区间的态密度呈连续谱形式.

图 5 给出了 SN300 模型中心处 N 原子和 Si 原子的局域态密度. 图 6 给出了以 N 原子为中心具有  $C_{3h}$  对称性的 328 原子 H 表面  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子中心处 N 原子及这一原子周

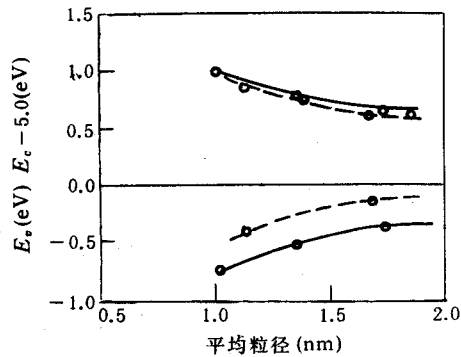


图 1 带边  $E_v$  及  $E_c$  随尺寸的变化  
实线, 非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子; 虚线, 晶态  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子  
纵轴上的  $E_c - 5.0$  表示导带底  $E_c$  以 5.0 eV 为基点

图 2 和图 3 给出了由 SN320 模型得到的三种尺寸纳米粒子中心处的 N 原子和 Si 原子在 -2—

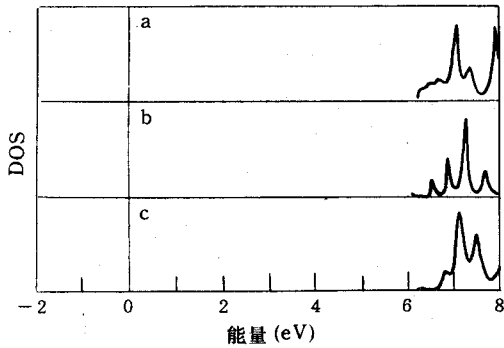


图3 不同尺寸  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子  
中心 Si 原子的局域态密度

a SN320A, b SN320B, c SN320

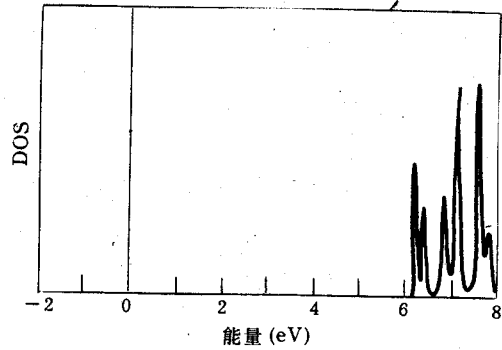


图4 模型 SN320A 表面 Si-H 键  
H 原子的局域态密度

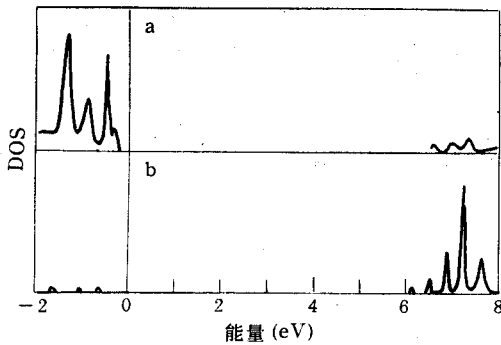


图5 模型 SN300 中心 N 原子(a)和  
Si 原子(b)的局域态密度

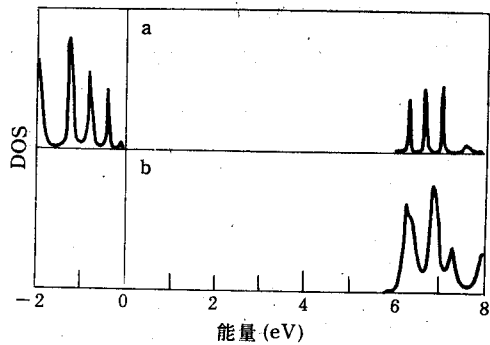


图6  $C_{3h}$  对称 328 原子 H 表面  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  模型中心  
N 原子(a)和 Si 原子(b)的局域态密度

围 3 个 Si 原子的局域态密度. 晶态纳米粒子 Si 原子的局域态密度导带峰也有较大的宽度, 这同样是由于表面 Si-H 键的影响: 晶态量子点表面态容易传递到中心原子, 虽然原子数目较多, 表面态在中心原子上仍有较大权重. SN300 的尺寸大于 SN320B, 但它们的局域态密度峰宽几乎相近; 原子数小于 SN320, 但价带顶反而高于 SN320. 328 原子  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶态纳米粒子 N 原子的价带峰明显窄于 SN320 和 SN300 模型的价带峰, 并且价带顶也比这两个模型高. 这表明  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子随无序度增大, 能级加宽, 价带顶下降. 价带顶随无序度增大下降对  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  块体也成立.

## 4 讨论

实验发现, 平均粒径 12 nm 的  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子的吸收光谱在 225 nm、282 nm 和 328 nm 处出现吸收峰(图 7), 这些吸收峰随粒径减小蓝移(详细实验过程及结果将发表于无机材料学报). 通过比较体相  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  的光谱常数数据及 H、O 等杂质及缺陷的态密

度峰位置和宽度, 我们认为这些吸收峰是量子限制效应的结果.

实验中颗粒最小的纳米粒子, 平均粒径约 6 nm. 上述理论研究使用的  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子模型, 粒径不超过 2 nm (表 1). 并且它们是理想的 CRN, 比实际的纳米粒子致密. 因此还不能对实验结果作定量的解释. 但理论结果得到的能带分裂、带隙(导带底与价带顶之间的距离)随粒径减小增宽等结果, 定性证明了  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子具有量子限制效应.

局域态是非晶材料的一个重要特征.  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子的价带顶显著下降(图 1)表明价带顶已出现了局域态.

但非晶纳米粒子量子限制效应与局域长度的关系仍有待研究. 目前关于非晶材料电子结构的研究主要集中于无序度对电子结构的影响, 用波函数或传导系数的特征判别局域态与扩展态<sup>[15-17]</sup>. 尺寸对电子结构的影响只有零星的报道. Licciardello 等人<sup>[16]</sup>认为无序度较大时, 尺寸对电子结构没有影响. Gibbons 等人<sup>[15]</sup>认为, 局域态对尺寸变化不敏感, 扩展态随尺寸有较大的变化. 这两个结论隐含了局域态只分布在有限空间内这一条件. 他们使用的模型具有周期边界条件, 周期边界条件模型的尺寸和量子限制效应所说的尺寸不是一回事. Schreiber 等人<sup>[18]</sup>的结果表明, 局域态波函数几率幅波动较大, 但布满整个空间, 并非指数衰减, 而传导系数仍保持指数衰减形式. 按照这一结果, 对局域态与尺寸的关系必须进行仔细的考虑. 我们预计, 如果带边是局域态, 非晶纳米粒子出现量子限制效应的临界长度与局域长度有关. 当颗粒尺寸小于临界长度时, 非晶量子点与晶态量子点相似; 当颗粒尺寸大于临界长度时, 带边(对应于局域态)的位置不发生明显变化, 带中心的扩展态发生位移, 但带边态密度随尺寸减小而减小.

## 5 结论

$a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子具有量子限制效应, 是一种非晶量子点. 随粒径减小, 带隙增宽, 能带分裂, 并且能级宽度变窄. 无序增大使  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子价带顶下降、能级增宽. 价带顶随无序度增大而下降对体相  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  也成立.

## 参 考 文 献

- [1] L. Brus, J. Phys. Chem., 1986, **90**: 2555.
- [2] L. Brus, IEEE J. Quantum. Electron., 1986, **QE-22**: 1909.
- [3] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler and R. Kasowski, J. Chem. Phys., 1987, **87**: 7315.
- [4] Y. Wang and N. Herron, Phys. Rev., 1990, **B42**: 7253.
- [5] Y. Z. Hu, S. W. Koch, M. Lindberg and N. Peyghanbarian, Phys. Status. Solidi. B, 1990, **159**: 249.

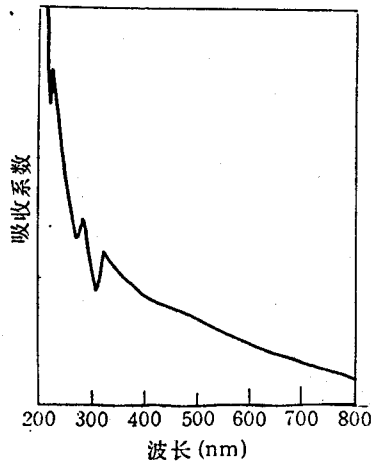


图 7 平均粒径 12 nm 的  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米粒子在正己烷中的吸收光谱

- [ 6 ] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1990, **41** : 477.
- [ 7 ] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57** : 1046.
- [ 8 ] 李道火, 左都罗, *科学通报*, 1993, **38** : 1055.
- [ 9 ] Y. Kayanuma, *Phys. Rev.*, 1988, **B38** : 9797.
- [10] P. E. Lippens and M. Lannoo, *Phys. Rev.*, 1989, **B39** : 10935.
- [11] H. Haydeck, *Solid State Physics*, 1980, **35** : 215.
- [12] J. Robertson, *Phil. Mag.*, 1991, **B63** : 47.
- [13] J. Robertson, *Phil. Mag.*, 1981, **B44** : 215.
- [14] L. Martin-Moreno, E. Martinez, T. A. Verges, and F. Yndurain, *Phys. Rev.*, 1987, **B35** : 9683.
- [15] Gibbons, M. K., Logan, D. E. and Madden, P. A., *Phys. Rev.*, 1988, **B38** : 7292.
- [16] D. C. Licciardello and D. J. Thouless, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, 1975, **8** : 4157; 1978, **11** : 925.
- [17] Th koslowski, and W. von Niessen, *J. Phys., Condens. Matter.*, 1992, **4** : 1093; 1992, **4** : 6109.
- [18] M. Schreiber and H. Grussbach, *Phil. Mag.*, 1992, **B65** : 707.

## Amorphous Silicon Nitride Nanoparticles II : Theoretical Studies of Electronic Structures

Zuo Duluo, Li Daohuo and Xia Yuxing

(*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

Received 28 May 1993, revised manuscript received 9 November 1993

**Abstract** The electronic structures of amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanoparticles described by continuous random networks are studied. It shows that amorphous nanoclusters also have quantum confinement effect characterized by quantization of energy bands and blue shift of the lowest exciton energy with decreasing of size. The higher the degree of distortion of amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanocluster, the wider the energy levels and the lower the top of valence band. The results are compared with the experimental results, and the relationship between quantum confinement effects and localization length is also discussed.

**PACC:** 7340L, 7125M, 7155J