

引用格式: WANG Anchen, HUANG Zhongmei, HUANG Weiqi, et al. Influence of Silicon Oxide Layer Thickness on Electronic State Structure and Optical Properties of Si/SiO₂ Interface[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(1):0116001
王安琛,黄忠梅,黄伟其,等. 氧化硅层厚度对 Si/SiO₂界面电子态结构与光学性质的影响[J]. 光子学报, 2023, 52(1):0116001

氧化硅层厚度对 Si/SiO₂界面电子态结构与光学性质的影响

王安琛¹, 黄忠梅^{1,4}, 黄伟其^{1,2}, 张茜¹, 刘淳¹, 王梓霖², 王可², 刘世荣³

(1 贵州大学 材料与冶金学院 纳米光子物理研究所, 贵阳 550025)

(2 海南师范大学 物理与电子工程学院, 海口 571158)

(3 中国科学院地球化学研究所 环境化学国家重点实验室, 贵阳 550003)

(4 复旦大学 表面物理国家重点实验室 微纳光子结构教育部重点实验室, 上海 200433)

摘要:在氧化硅上生长纳米硅晶,保持氧化硅的直接带隙结构,降低其能带带隙,以用于发光和光伏。采用基于密度泛函理论的第一性原理研究了块体 α -方石英、薄膜 α -方石英、Si/SiO₂界面的电子态结构和 Si/SiO₂界面的光学性质。结果显示,其均为直接带隙半导体,当薄膜 α -方石英厚度和 Si/SiO₂界面氧化硅层厚度逐渐减小时,能带带隙均逐渐变大,表现出明显的量子限制效应。光学性质计算结果表明:Si/SiO₂界面虚部介电峰和吸收峰的峰值随氧化硅层厚度降低而显著升高,且峰位向高能量方向蓝移。使用脉冲激光沉积制备了氧化硅上硅晶薄膜,测量了 Si/SiO₂界面样品的 PL 光谱,在 670 nm 处存在一个强的发光峰,在波长超过 830 nm 后, Si/SiO₂界面样品的发光强度不断升高。因此,可以通过控制 Si/SiO₂界面氧化硅层厚度有效地调控 Si/SiO₂界面的电子态结构和光学性质,引进边缘电子态,调控其带隙进入 1~2 eV 区间,获取硅基发光材料。

关键词:第一性原理;电子态结构;直接带隙;光致发光

中图分类号:O56

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235201.0116001

0 引言

很多氧化硅的能带结构是直接带隙结构,但带隙较宽,晶体氧化硅的能带带隙在 5 eV 以上,非晶氧化硅的能带带隙在 8 eV 以上,均不利于发光和光伏应用^[1-2]。氧化硅上硅晶薄膜是在氧化硅衬底上生长的纳米硅晶,氧化硅上的硅纳米晶一般指厚度在几个纳米以内的硅晶体薄膜^[3-4]。由于量子限制效应(Quantum Confinement Effect, QCE),在氧化硅上生长硅纳米晶薄膜可以构建边缘电子态,有效降低能带带隙^[5-6]。氧化硅上硅纳米结构材料是一种具有复杂结构形态的低维小量子体系^[7-8],一般来说具有三层结构,即 Si 纳米晶层、嵌入在 SiO₂或 SiO_x薄膜中的 Si 纳米晶界面和 SiO₂层^[9-10]。氧化硅上硅晶薄膜界面处电子会在特定能量处出现空间局域场,使边界产生边缘电子态^[11-12],在氧化硅上硅晶薄膜中,氧化硅层起到势垒层的作用,可以限制载流子在纳米硅表面的作用^[13-14],并且氧化硅的稳定性和可靠性好,在 Si/SiO₂界面能够降低纳米硅晶表面的悬挂键,能够很好地控制界面陷阱和固定电荷^[15-16]。PAVESIL 等^[17]研究发现通过将负离子注入到超纯石英衬底或在 Si 衬底上热生长二氧化硅,所制备的氧化硅上硅纳米结构会产生良好的发光,这是因为氧化硅上生长硅纳米结构产生了直接带隙,该研究提供了一种新的能带工程研究路径,即在氧化硅上生成硅晶薄膜^[18-19]。对氧化硅上硅纳米结构光致发光的研究表明,在量子尺寸内,通过改变 Si/SiO₂结构中的

基金项目:国家自然科学基金(No.11847084),贵州省科技计划(Nos.ZK[2022]010, [2020]1Y022),海南省院士创新平台科研项目(No.20220216-7)

第一作者:王安琛, wac1997@qq.com

通讯作者:黄忠梅, zmhuang@gzu.edu.cn; 黄伟其, wqhuang@gzu.edu.cn

收稿日期:2022-06-21; **录用日期:**2022-08-22

<http://www.photon.ac.cn>

Si层的厚度,可以实现能带带隙的调控^[20-21]。氧化硅上硅纳米结构的带隙随着Si层厚度的降低而增大,这是由于量子限制效应,费米能级附近的电子能级由连续态分裂成离散的能级^[22-23]。WAGNER J M等^[24]通过第一性原理计算结合实验中光致发光分析,研究了Si层厚度和界面结构对Si/SiO₂超晶格能带带隙的影响,从光致发光测量中得出Si层厚度下降带隙变大的线性变化与第一性原理计算Si/SiO₂界面的能带带隙变化一致,Si/SiO₂界面存在电子能带带隙的量子限制效应。根据量子限制效应模型,当硅纳米晶尺寸减小时,氧化硅上硅纳米材料的带隙会变大,并在导带和价带中产生量子能级。2020年,NESTOKLON M O等^[25]通过第一性原理,使用分子动力学改性后的 β -方石英作为氧化硅上的硅纳米结构的SiO₂层,改性后的 β -方石英为直接带隙材料,其能带带隙为7.38 eV,与非晶石英能带近似,导带底和价带顶的极值点位于 Γ 点。之后计算了氧化硅上的硅纳米结构的吸收光谱,结果与实验数据吻合,并发现氧化硅上的硅纳米结构的高能吸收主要是由氧化硅上硅纳米晶体内部的空穴和SiO₂层中的电子传输速率增强所引起的。

如果氧化硅上的硅纳米材料能够实现高效稳定的光致发光和电致发光,它们就有可能在摩尔定律逐渐失效的集成电路制造行业引发一场新的信息革命^[26-27]。目前第一性原理计算方法已成为在微观方面研究Si/SiO₂界面材料物理性质的一种可靠的理论研究方法^[28-29]。本文采用密度泛函理论通过第一性原理研究块体 α -方石英、不同厚度的薄膜 α -方石英和不同氧化硅层厚度的Si/SiO₂界面模型,得出氧化硅层厚度对Si/SiO₂界面的电子态结构和光学性质的影响。研究结果显示,块体 α -方石英、不同厚度的薄膜 α -方石英和不同氧化硅层厚度的Si/SiO₂界面均为直接带隙半导体;调控薄膜 α -方石英厚度和Si/SiO₂界面氧化硅层厚度可以引进边缘电子态,调控Si/SiO₂界面带隙进入1~2 eV区间,这将在发光和光伏领域有广阔的应用前景。

1 理论模型与计算方法

1.1 理论模型

本文构建的 α -方石英(α -cristobalite)和Si/SiO₂界面为纳米晶体结构。首先是 α -方石英模型的建立,先沿[100]切割 α -cristobalite晶胞,得到 α -cristobalite纳米薄膜,通过改变模型的长度得到1.047~2.887 nm的5组 α -cristobalite结构模型。Si的晶格常数为5.431, α -cristobalite的晶格常数为4.978,Si与 α -cristobalite的晶格失配度为8.3%,在界面材料模拟计算的允许范围内。Si/SiO₂界面模型的建立,沿[100]切割Si晶胞,建立厚度为4层Si(Si厚度约为0.54 nm)的Si纳米薄膜。分别将Si纳米薄膜和之前建立的 α -cristobalite纳米薄膜使用分层建模构建在一个模型中, α -cristobalite薄膜表面与Si薄膜表面采用双键模型(Double Bond Model,DBM),通过一个O原子连接次表面层中的两个Si原子,并使之成键饱和,之后用Si-O键连接硅层和氧化硅层构建Si/SiO₂界面结构。给所建立的Si/SiO₂界面模型添加2 nm的真空层,即真空层表面距离薄膜最外层原子的距离为2 nm,在这个距离下可以忽略Si/SiO₂界面周期性边界条件的影响。最后,在构建好的Si/SiO₂界面两端采用H原子饱和钝化,这样弛豫优化可以得到Si/SiO₂界面的最小能量值,保证构建的Si/SiO₂界面结构稳定。

1.2 计算方法

块体 α -方石英、薄膜 α -方石英和Si/SiO₂界面模型的建立使用构建超晶胞结构的方法,通过第一性原理采用密度泛函理论,并使用周期性边界条件,计算研究氧化硅厚度对Si/SiO₂界面电子态结构和光学性质的影响。基于密度泛函理论的第一性原理计算实质是求解Kohn-Sham方程,电子和离子间的相互作用采用超软赝势,交换关联能使用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation/Perdew Burke Ernzerhof,GGA/PBE)。选择对称正定迭代矩阵算法(Broyden Fletcher Goldfarb Shanno,BFGS)对模型块体 α -方石英、薄膜 α -方石英和Si/SiO₂界面进行几何结构优化,弛豫优化块体 α -方石英、薄膜 α -方石英和Si/SiO₂界面计算其电子能带结构与光学性质,计算Si/SiO₂界面光学性质时,K点网格数设置为5 \times 5 \times 1。在计算精度上设置块体 α -方石英、薄膜 α -方石英和Si/SiO₂界面模型原子间的相互作用力最大值为0.05 eV/Å(1 Å=0.1 nm)晶体应力收敛标准为0.1 GPa,自洽场(Self Consistent Field,SCF)收敛精度设置为2 \times 10⁻⁶ eV/atom。

2 块体 α -方石英、薄膜 α -方石英和 Si/SiO₂ 界面的电子态结构

2.1 块体 α -方石英的电子态结构

α -方石英属于四方晶系,密度约为 2.22 g/cm³。晶胞大小为 $a=b=0.4978$ nm, $c=0.6948$ nm。 α -方石英在 473°C~548°C 下会通过相变转变为 β -方石英。

在图 1 块体 α -方石英的能带结构图中,禁带宽度 $E_g=5.666$ eV。能带导带底和价带顶都对应 G 点,是直接带隙半导体。

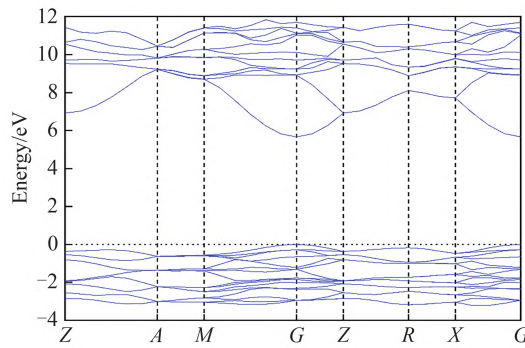


图 1 块体 α -方石英的能带结构
Fig. 1 Energy band structure of block α -cristobalite

态密度作为能带的可视化结果,从图 2 块体 α -方石英的总态密度和分波电子态密度图中可以得出块体 α -方石英的总的电子态密度的具体构成。块体 α -方石英的总态密度对应的能量本征值区间分别在 $-20\sim-17$ eV、 $-10\sim-4.5$ eV 和 $-3\sim 0$ eV,在费米面的两侧,块体 α -方石英的电子分布变化相对比较平缓,在 -17 eV 附近有一个非常陡峭的峰,由块体 α -方石英分波电子态密度图可知,这个峰主要来自于氧原子 2s 态电子的贡献,同时也说明 α -方石英中氧原子的 2s 态电子的能量比硅原子 3s 态电子能量高。块体 α -方石英

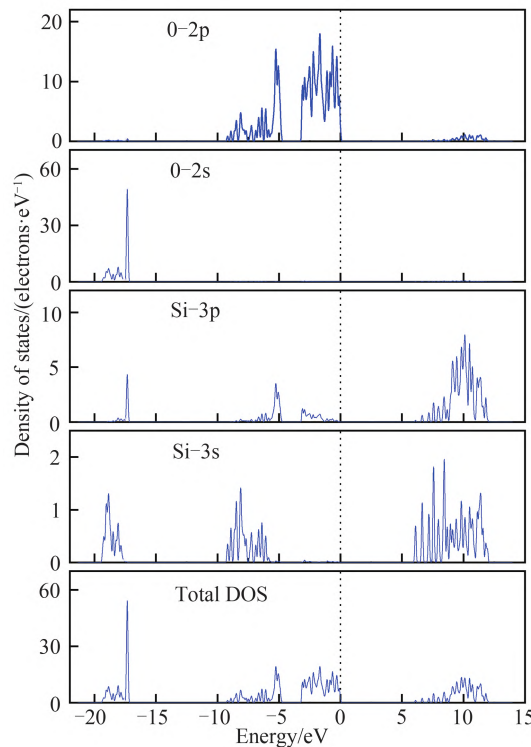


图 2 块体 α -方石英的总态密度和分波电子态密度
Fig. 2 Total density of states and partial electron density of bulk α -cristobalite

的分波电子态密度中,氧原子的2s态电子的能量本征值主要分布区间分别在 $-20\sim-17$ eV,2p态电子的能量本征值主要分布区间分别在 $-10\sim-4.5$ eV和 $-3\sim 0$ V;硅原子的3s态电子的能量本征值主要分布区间分别在 $-19\sim-17$ eV和 $-9\sim-5$ eV,3p态电子的能量本征值主要分布区间分别在 $-18\sim-17$ eV、 $-8\sim-5$ eV和 $-3\sim 0$ eV。块体 α -方石英在能量本征值区间 $-10\sim-4.5$ eV的电子态密度主要来自于氧原子2p态电子的贡献,当然还有硅原子3p态电子和硅原子3s态电子的贡献,块体 α -方石英在能量本征值区间 $-3\sim 0$ eV的电子态密度主要来自于氧原子2p态的贡献和硅原子3p态。

2.2 薄膜 α -方石英的电子态结构

图3为五种不同厚度的薄膜 α -方石英界面的结构,薄膜 α -方石英厚度分别为1.047、1.394、1.842、2.438、2.887 nm。图4为不同厚度时薄膜 α -方石英的能带结构。从图中可以看出,在5种不同厚度下,薄膜 α -方石英均为直接带隙的半导体材料,随着薄膜 α -方石英厚度的降低, α -方石英的导带底不断向高能级方向移动,能带结构中的价带和导带显得更加稀疏。图5描述了 α -方石英的带隙与 α -方石英厚度之间的关系,随着 α -方石英厚度从2.887 nm降低到1.047 nm,薄膜 α -方石英带隙从5.233 eV升高到了5.927 eV,表现出明显的量子限制效应。

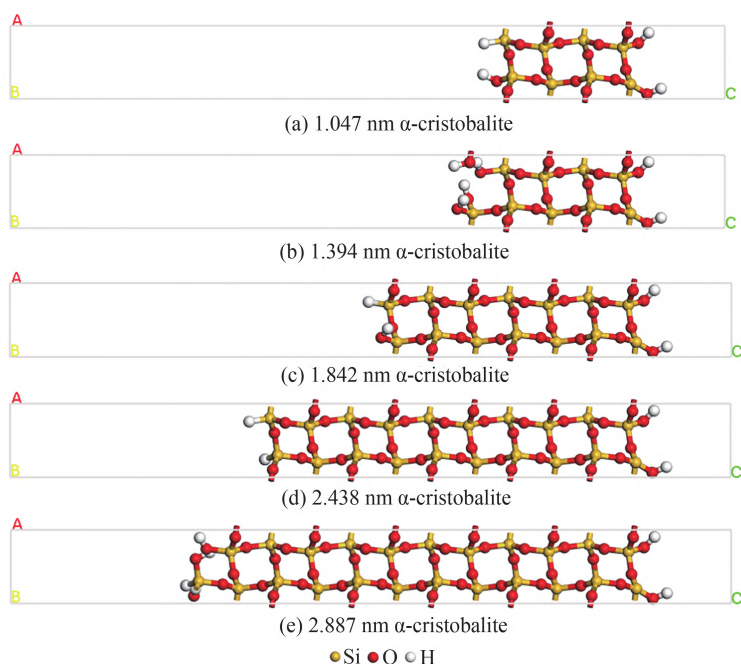


图3 不同厚度的薄膜 α -方石英结构

Fig. 3 Structure of α -cristobalite film with different thickness.

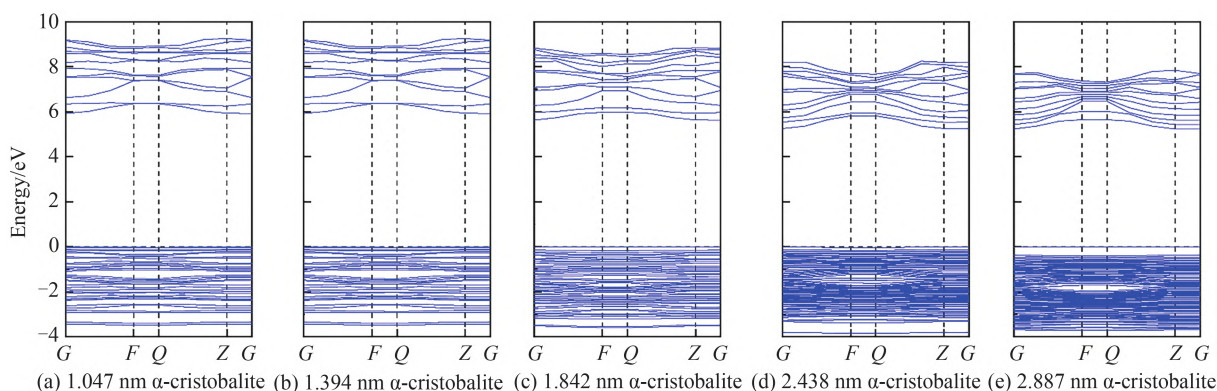


图4 不同 α -方石英厚度时薄膜 α -方石英的能带结构

Fig. 4 Energy band structure of α -cristobalite film with different α -cristobalite thickness

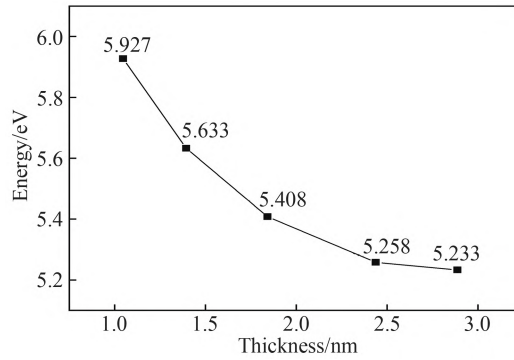


图5 薄膜 α -方石英的能带带隙与 α -方石英厚度的关系

Fig. 5 Relationship between the band gap of α -cristobalite and the thickness of α -cristobalite in thin films

2.3 Si/SiO₂界面的电子态结构

图6为五种不同氧化硅层厚度时的Si/SiO₂界面的结构,这五种Si/SiO₂界面结构硅层厚度均为4层(约0.54 nm),氧化硅层厚度分别为1.047、1.394、1.842、2.438、2.887 nm(氧化硅层厚度与5种不同厚度的薄膜 α -方石英分别相等)。图7为不同氧化硅层厚度时Si/SiO₂界面的能带结构图。从图中可以看出,在1.047~2.887 nm的氧化硅层厚度范围内,Si/SiO₂界面的能带结构导带形态均为高对称点F和Q高,G点低。能带结构价带形态均为高对称点F和Q低,G点高。能带形态总体变化不大,且Si/SiO₂界面能带的价带顶和导带底均在高对称点G,因此Si/SiO₂界面属于直接带隙的半导体材料,可以应用制作良好的发光器件。图8给出了Si/SiO₂界面的带隙与氧化硅层厚度之间的关系,随着氧化硅厚度从2.887 nm减小到1.047 nm,Si/SiO₂界面能带带隙从1.62 eV升高到1.782 eV。Si/SiO₂界面氧化硅层厚度的减小,量子限制效应表现突出,能带带隙逐渐增大。Si/SiO₂界面导带底随着氧化硅层厚度降低向高能级方向移动。氧化硅层厚度变化引起的Si/SiO₂界面电子态结构变化与薄膜 α -方石英厚度改变引起的电子态结构变化相似。

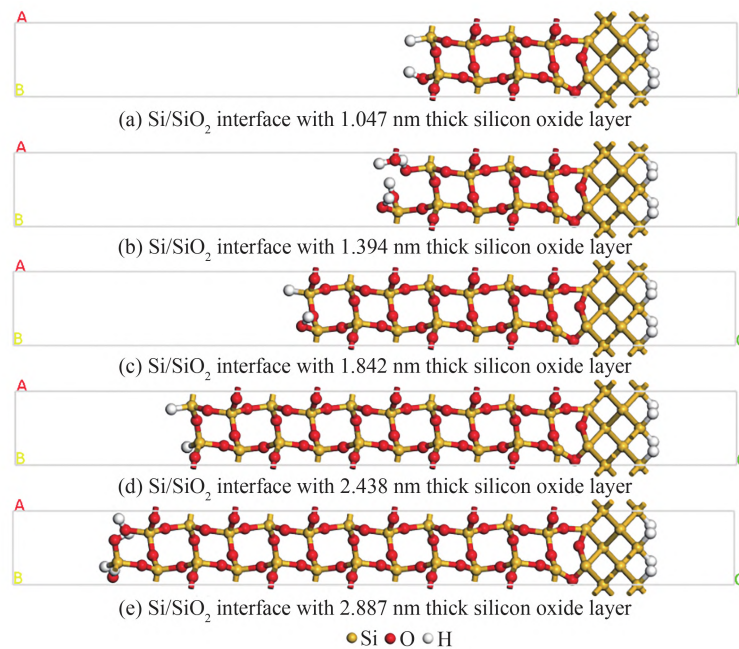


图6 不同氧化硅层厚度的Si/SiO₂界面结构

Fig. 6 Structure of Si/SiO₂ interface with different thickness of silicon oxide layer

图9为氧化硅层厚度1.047 nm和2.887 nm的Si/SiO₂界面的总态密度和分波电子态密度图。氧化硅层厚度1.047 nm的Si/SiO₂界面态密度和分波态密度均整体低于氧化硅层厚度2.887 nm的Si/SiO₂界面,态密度降低的原因是氧化硅层厚度降低,由量子限制效应导致能带带隙增大,电子的重叠杂化减弱。氧化硅层

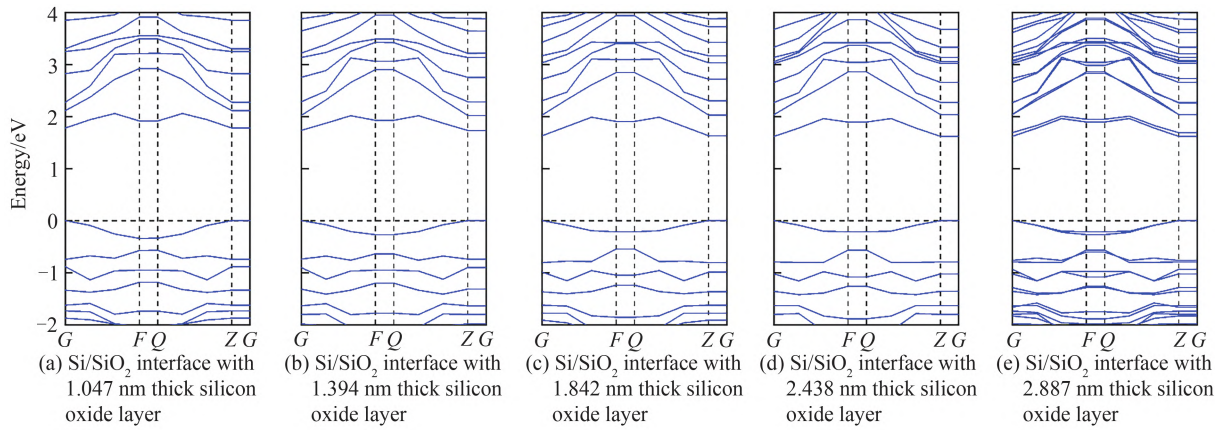


图7 不同氧化硅层厚度时 Si/SiO₂界面的能带结构

Fig. 7 Energy band structure of Si/SiO₂ interface with different thickness of silicon oxide layer

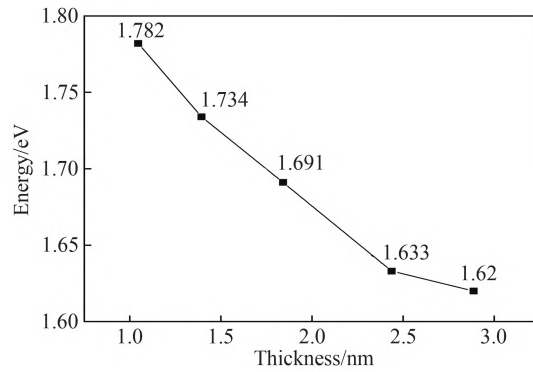


图8 Si/SiO₂界面的能带带隙与氧化硅层厚度的关系

Fig. 8 Relationship between energy band gap of Si/SiO₂ interface and thickness of silicon oxide layer

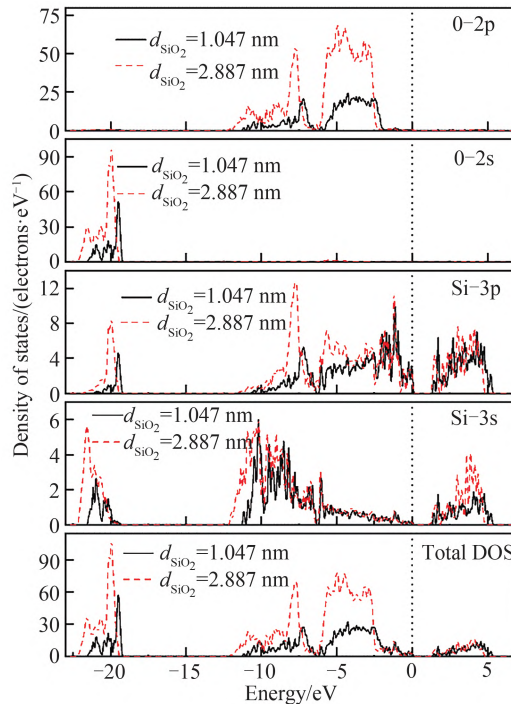


图9 氧化硅层厚度为 1.047 nm 和 2.887 nm 的 Si/SiO₂界面的总态密度和分波电子态密度

Fig. 9 The total density of states and the density of partial wave electrons at the Si/SiO₂ interface with the thickness of the silicon oxide layer of 1.047 nm and 2.887 nm

厚度 1.047 nm 的 Si/SiO₂ 界面总态密度对应的能量本征值区间在 -22.5~-19.5 eV 和 -12.5~0 eV, 氧化硅层厚度 2.887 nm 的 Si/SiO₂ 界面总态密度对应的能量本征值区间在 -21.5~-19 eV 和 -11.5~0 eV。氧化硅层厚度 2.887 nm 的 Si/SiO₂ 界面在 -20 eV 有一个陡峭的峰, 氧化硅层厚度降低后, 这个峰向右移动了 0.5 eV。氧化硅层厚度 1.047 nm 的 Si/SiO₂ 界面在 -19.5 eV 有一个非常陡峭的峰, 由图 2 块体 α -方石英的总态密度和分波电子态密度图可知, 这个峰主要来自于 Si/SiO₂ 界面氧化硅层氧原子 2s 态电子的贡献, 这是因为氧化硅层中氧原子的 2s 态电子的能量比硅的 3s 态电子的能量值高。在费米面以下附近, Si/SiO₂ 界面电子态密度主要来自于氧原子 2p 态的贡献。

3 Si/SiO₂ 界面的光学性质

Si/SiO₂ 界面的光学性质使用光学常数的物理量介电函数虚部和吸收系数来描述。在光学性质的计算中基于第一性原理探究氧化硅层厚度改变引起 Si/SiO₂ 界面介电函数虚部和吸收系数的变化。Si/SiO₂ 界面介电函数能够很好地反映出电子在能带间跃迁的微观物理过程。在线性响应范围内, 固体的光学性质通常由介电函数描述: $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 。其中 ω 是光子频率, $\epsilon_1(\omega)$ 为介电函数实部, $\epsilon_2(\omega)$ 为介电函数虚部, Si/SiO₂ 界面的介电函数可以表征电子的占有态与非占有态之间的跃迁。

3.1 氧化硅层厚度对介电函数虚部的影响

Si/SiO₂ 界面介电函数的虚部 ϵ_2 表示 Si/SiO₂ 界面内部形成电偶极子时所消耗的能量, 决定 Si/SiO₂ 界面在较小波矢下对光的线性响应。图 10 是 1.047~2.887 nm 氧化硅层厚度下, Si/SiO₂ 界面的介电函数虚部 ϵ_2 的变化曲线。在 1.047~2.887 nm 的氧化硅层厚度范围内, Si/SiO₂ 界面的介电函数虚部 ϵ_2 在 4.5 eV 附近存在一个介电峰, 并且随着光子能量的增大, Si/SiO₂ 界面的介电函数虚部 ϵ_2 不断减小, 最终在 15 eV 趋近于 0。随着氧化硅层厚度的减小, Si/SiO₂ 界面的介电峰向右略微移动, 并且这个介电峰的峰值不断升高。这是由 Si/SiO₂ 中氧化硅层厚度降低, Si/SiO₂ 界面的能带带隙升高引起的。氧化硅层厚度降低, Si/SiO₂ 界面态密度在费米面左侧附近减小, 电子的重叠杂化减弱, 因此内部形成电偶极子时所消耗的能量增大。

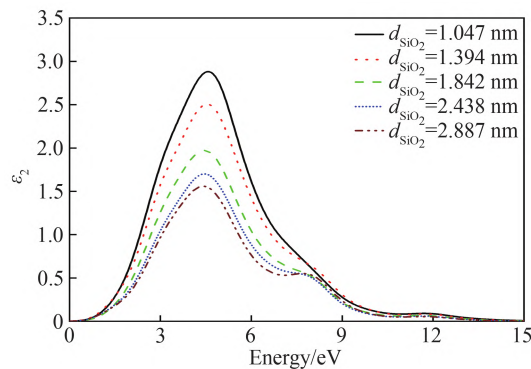
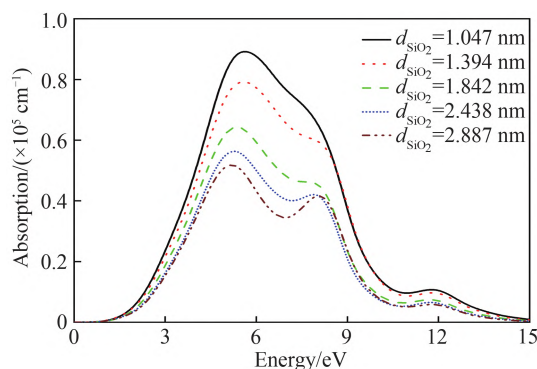


图 10 Si/SiO₂ 界面介电函数虚部随氧化硅层厚度的变化关系

Fig. 10 Relationship between imaginary part of dielectric function of Si/SiO₂ interface and thickness of silicon oxide layer

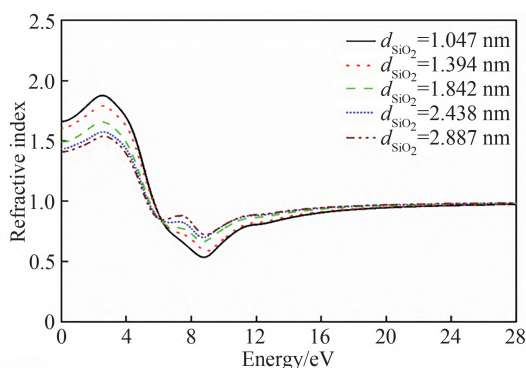
3.2 氧化硅层厚度对吸收系数的影响

图 11 是 1.047~2.887 nm 氧化硅层厚度下, Si/SiO₂ 界面吸收系数随氧化硅层厚度的变化曲线。由图可知, 在低于 1.5 eV 的范围内, Si/SiO₂ 界面对光能量的吸收几乎为 0。Si/SiO₂ 界面对光能量的吸收主要集中在 1.5~13.5 eV, 因此 Si/SiO₂ 界面主要吸收紫外线和可见光。Si/SiO₂ 界面在 6 eV 附近存在一个吸收峰, Si/SiO₂ 界面吸收峰的峰值和峰位与 SiO₂ 层厚度密切相关, Si/SiO₂ 界面吸收系数的吸收峰的峰值也随氧化硅层厚度减小而显著增大, 且峰位向高能量方向进行移动, 产生了蓝移。

图 11 Si/SiO₂界面吸收系数随氧化硅层厚度的变化关系Fig. 11 Relationship between absorption coefficient of Si/SiO₂ interface and thickness of silicon oxide layer

3.3 氧化硅层厚度对折射率的影响

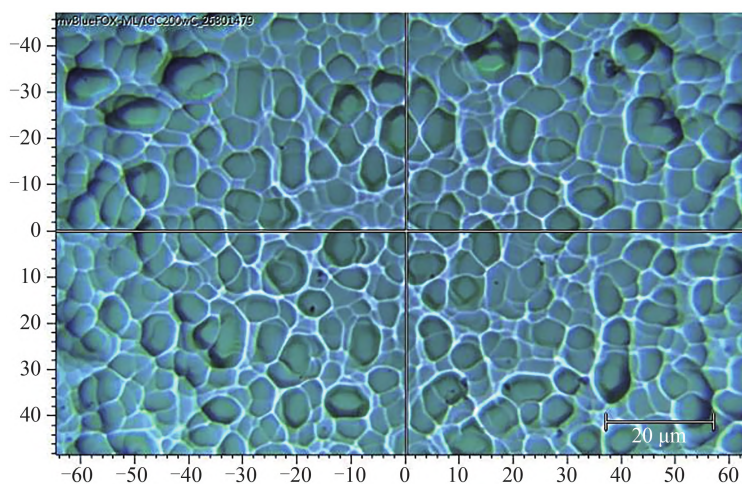
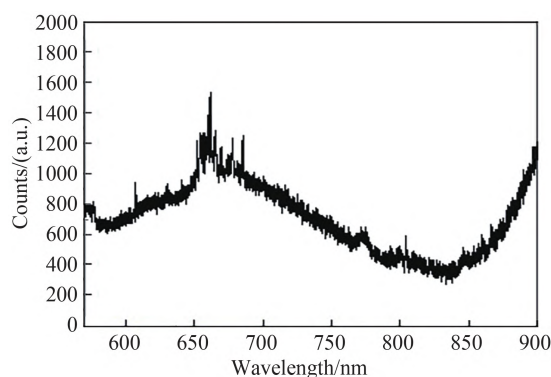
图 12 是 Si/SiO₂ 界面折射率随氧化硅层厚度的变化关系。Si/SiO₂ 界面折射率在低能级区域出现了一个较大峰值。在 6 eV 附近, Si/SiO₂ 界面折射率的变化趋势出现拐点。氧化硅层厚度减小, 在 6 eV 以下折射率升高, 在 6 eV 以上折射率下降, 随着光子能量的增大, 不同厚度的 Si/SiO₂ 界面折射率均逐渐平稳接近于 1, 说明在高能量下 Si/SiO₂ 界面保持着透明性。

图 12 Si/SiO₂界面折射率随氧化硅层厚度的变化关系Fig. 12 Relationship between the refractive index of Si/SiO₂ interface and the thickness of silicon oxide layer

4 Si/SiO₂界面的制备与光致发光测量

在计算研究的基础上, 采用纳秒脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD) 方法来制备氧化硅及其硅晶薄膜, 并在 1 000 °C 高温下作吹氧退火处理, 通过控制退火时间来改变膜层的生长厚度。在 PLD 制备过程中, 采用纳秒脉冲 Nd:YAG 激光的三次谐波 355 nm 的激光束来在氧化硅上沉积硅晶纳米层, 纳秒脉冲激光烧蚀单晶硅靶, 一部分激光能量被硅的核外电子吸收, 使电子的动能迅速增加, 电子温度远远高于硅的晶格温度, 整个单晶硅靶表面处于非平衡态, 然后硅纳米晶粒在密闭的真空腔体内沉积到氧化硅衬底上形成氧化硅及其硅晶薄膜结构, 由此构建边缘电子态。图 13 为氧化硅上硅纳米晶薄膜结构的光学显微像。制备得到的 Si/SiO₂ 界面样品的氧化硅及其硅晶薄膜结构可以由透射电子显微镜检测与表征。

Si/SiO₂ 界面样品的光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱如图 14, 可以清楚地观察到 Si/SiO₂ 界面样品上的边缘电子态在 670 nm (1.85 eV) 处的强发光峰, 在 620 nm 和 800 nm 处有凸起, 表明存在一定量氧空位缺陷, 除此之外未观察到其他波段的发光峰, 表明制备的氧化硅上硅晶薄膜的纳米线缺陷较少, 结晶质量较高。在 532 nm 激光的激发下, Si/SiO₂ 界面电子从价带激发到导带, 进入边缘电子态后形成较强的准受激发光峰。实验结果验证了能带计算的结果: 在氧化硅上生长硅晶薄膜可以形成边缘电子态从而有效降低其能带带隙, 并保持其直接带隙的特征; 其边缘电子态中的电子还可以输运到较低的局域态中, 在近红外波段形成发光带。氧化硅上硅晶薄膜结构样品的光致发光 PL 谱检测结果验证了计算研究的结果, 样品上的边缘电子态将氧化硅的宽直接带隙调窄到 1~2 eV, 其发光峰的位置覆盖可见光和近红外波段。

图 13 制备的 Si/SiO₂ 界面氧化硅表面光学显微像Fig. 13 Optical microscope image of the prepared Si/SiO₂ interface图 14 Si/SiO₂ 界面上的 PL 光谱Fig. 14 PL spectrum on Si/SiO₂ interface

5 结论

本文通过理论研究得出,块体 α -方石英、不同厚度的薄膜 α -方石英和不同氧化硅层厚度的 Si/SiO₂ 界面均为直接带隙半导体。 α -方石英厚度从 2.887 nm 降低到 1.047 nm,薄膜 α -方石英带隙从 5.233 eV 升高到了 5.927 eV。氧化硅厚度从 2.887 nm 减小到 1.047 nm, Si/SiO₂ 界面能带带隙从 1.62 eV 升高到 1.782 eV。氧化硅层厚度变化引起的 Si/SiO₂ 界面电子态结构变化与薄膜 α -方石英厚度改变引起的电子态结构变化相似。且氧化硅上生长纳米硅薄膜降低了氧化硅的带隙,利于发光和光伏应用。Si/SiO₂ 界面介电函数虚部在 4.5 eV 附近存在介电峰,随着 Si/SiO₂ 界面氧化硅层厚度降低,介电峰向高能量方向略微移动,且介电峰的峰值不断升高。在 6 eV 附近, Si/SiO₂ 界面折射率的变化趋势出现了拐点,并在高能量下保持透明性。Si/SiO₂ 界面在 6 eV 附近存在一个吸收峰, Si/SiO₂ 界面吸收系数的吸收峰的峰值也随氧化硅层厚度降低而显著升高,且峰位向高能量方向进行移动,产生了蓝移。可以通过控制 Si/SiO₂ 界面氧化硅层厚度有效地调控 Si/SiO₂ 界面的电子态结构和光学性质,通过引进边缘电子态,调控其带隙进入 1~2 eV 区间。在计算研究的基础上,采用纳秒脉冲激光 PLD 方法制备了氧化硅上硅晶薄膜结构样品,常温下用 532 nm 激光激发对样品进行 PL 发光谱测量,在 670 nm (1.85 eV) 处观察到边缘电子态的强发光峰,在近红外波段发现电子局域态的发光。这些研究结果将在发光和光伏领域有很好的应用。

参考文献

- [1] HUANG Weiqi, DONG Taige, WANG Gang, et al. Effects of thermal annealing, laser beam and electron beam on the preparation of nano-silicon and its local luminescence characteristics [J]. Journal of Physics, 2016, 65(9): 094203.
黄伟其, 董泰阁, 王刚, 等. 热退火, 激光束和电子束等作用对纳米硅制备及其局域态发光特性的影响[J]. 物理学报, 2016, 65(9): 094203.

- [2] KE Y, BALIN I, WANG Ning, et al. Two-dimensional SiO₂/VO₂ photonic crystals with statically visible and dynamically infrared modulated for smart window deployment[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(48): 33112–33120.
- [3] KIM G, AN S, HYEONG S K, et al. Perovskite pattern formation by chemical vapor deposition using photolithographically defined templates[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(19): 8212–8221.
- [4] KIM H, KIM T, SON J, et al. Effects of Si-dose on defect-related photoluminescence in Si-implanted SiO₂ layers[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(4): 1851–1854.
- [5] SHEN Hao, LI Dongsheng, YANG Deren. Research progress of silicon-based light source [J]. Journal of Physics, 2015, 64(20): 204208.
沈浩, 李东升, 杨德仁. 硅基光源的研究进展[J]. 物理学报, 2015, 64(20): 204208.
- [6] HATTORI T, SUZUKI T. Si-SiO₂ interface structures on Si (100), (111), and (110) surfaces[J]. Applied Physics Letters, 1983, 43(5): 470–472.
- [7] HOSSION A, ARORA B. Cross sectional TEM characterization of epitaxial silicon film grown using hot wire chemical vapor deposition[J]. International Journal of Thin Film Science and Technology, 2020, 9: 37–40.
- [8] NARAYANA B P S. A study of electronic structure and thermal stability of engineered SOI material[D]. Dublin : Trinity College Dublin, 2018.
- [9] DEAL B E, HELMS C R. The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface[M]. Springer Science & Business Media, 2013.
- [10] ABED M M, GASPARI F, KIANI A. Optical properties of Si/SiO₂ nano structured films induced by laser plasma ionization deposition[J]. Optics Communications, 2020, 462: 125297.
- [11] WU Hao, ZHENG Lihua, ZHAN Jing, et al. Recycling silicon-based industrial waste as sustainable sources of Si/SiO₂ composites for high-performance Li-ion battery anodes[J]. Journal of Power Sources, 2020, 449: 227513.
- [12] MURTHY H, KUMAR A, JAYAVEL R. Synthesis and characterization of ultrathin Si: SiO₂ thin films for photovoltaic applications[C]. 2011 International Conference on Nanoscience, Technology and Societal Implications, 2011: 1–5.
- [13] WU Hao, ZHENG Lihua, DU Ning, et al. Constructing densely compacted Graphite/Si/SiO₂ ternary composite anodes for High-Performance Li-Ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(19): 22323–22331.
- [14] ABED M M, KIANI A. Emissivity study of nanofibro-porous Si/SiO₂ structures synthesized by picosecond pulse deposition at varied laser scanning speeds and repetition rates[J]. Results in Materials, 2020, 8: 100157.
- [15] OSMINKINA L A, ŽUKOVSKAJA O, AGAFILUSHKINA S N, et al. Gold nanoflowers grown in a porous Si/SiO₂ matrix: The fabrication process and plasmonic properties[J]. Applied Surface Science, 2020, 507: 144989.
- [16] ZHANG Weigang, LV D. Preparation and characterization of Si/SiO₂ one-dimensional photonic crystal with ultra-low infrared emissivity in the 3–5 μm band[J]. Optik, 2020, 202: 163738.
- [17] PAVESI L, DAL N L, MAZZOLENI C, et al. Optical gain in silicon nanocrystals [J]. Nature, 2000, 408: 440.
- [18] JUNG H E, SHIN M. Effects of Si/SiO₂ interface stress on the performance of ultra-thin-body field effect transistors: a first-principles study[J]. Nanotechnology, 2017, 29(2): 025201.
- [19] LI Hong, YANG Jie, ZHUO Yong, et al. Low-temperature sintering coating of phosphor in TeO₂-SiO₂-B₂O₃-ZnO glass for enhanced luminous efficacy of white LED[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33(15): 11915–11925.
- [20] CANHAM L. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. Applied Physics Letters, 1990, 57(10): 1046–1048.
- [21] SONG Qiong, LIU Xuyun, ZHANG Hongbo, et al. Preparation and characterization of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Na₂O-Nb₂O₅-SiO₂ transparent glass-ceramics[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2017, 125(9): 705–709.
- [22] SAKURAI T, SUGANO T. Theory of continuously distributed trap states at Si-SiO₂ interfaces[J]. Journal of Applied Physics, 1981, 52(4): 2889–2896.
- [23] MILENOV T, DIKOVSKA A, AVDEEV G, et al. Pulsed laser deposition of thin carbon films on SiO₂/Si substrates [J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 323–329.
- [24] 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]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2007, 25(6): 1500–1504.
- [25] NESTOKLON M O, AVDEEV I D, BELOLIPETSKIY A V, et al. Tight-binding calculations of the optical properties of Si nanocrystals in a SiO₂ matrix[J]. Faraday Discussions, 2020, 222: 258–273.
- [26] HUANG Weiqi, LIU Shirong, DONG Taige, et al. Annealing and quenching effect in the localized states emission on nanosilicon fabricated by pulsed laser[J]. Optics Communications, 2015, 342: 79–82.
- [27] KOLENATY D, HOUSKA J, VLCEK J. Improved performance of thermochromic VO₂/SiO₂ coatings prepared by low-temperature pulsed reactive magnetron sputtering: prediction and experimental verification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 46–51.

- [28] LIN Gongru, PAI Yihao, LIN Chengtao, et al. Comparison on the electroluminescence of Si-rich SiN_x and SiO_x based light-emitting diodes[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(26): 263514.
- [29] WANG Hanhui, KONG Jingan, XU Min, et al. Laser ablation behavior of SiO₂-Nd₂O₃/Si-SiC-MoSi₂ coated C/C composites repaired by laser cladding[J]. Corrosion Science, 2022, 198: 110132.

Influence of Silicon Oxide Layer Thickness on Electronic State Structure and Optical Properties of Si/SiO₂ Interface

WANG Anchen¹, HUANG Zhongmei^{1,4}, HUANG Weiqi^{1,2}, ZHANG Qian¹, LIU Chun¹,
WANG Zilin², WANG Ke², LIU Shirong³

(1 Institute of Nanophotonic Physics, College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(2 College of Physics & Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

(3 State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences Guiyang 550003, China)

(4 Key Laboratory of Micro and Nano Photonic Structures (Ministry of Education), State key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The bulk α -cristobalite, the thin film α -cristobalite with different thicknesses and the Si/SiO₂ interface with different silicon oxide layer thicknesses are all direct bandgap semiconductors. The thickness of the thin film α -cristobalite and the thickness of the silicon oxide layer at the Si/SiO₂ interface gradually decrease, and the bottom of the conduction band moves continuously to the direction of the high energy level, and the energy band gap gradually increases, showing an obvious quantum confinement effect. The overlapping hybridization of the total density of states and the density of partial electronic states is weakened, and the valence band and conduction band of the energy band structure are more sparse. As the thickness of α -cristobalite decreases from 2.887 nm to 1.047 nm, the band gap of thin film α -cristobalite increases from 5.233 eV to 5.927 eV. As the thickness of silicon oxide decreases from 2.887 nm to 1.047 nm, the band gap of Si/SiO₂ interface increases from 1.62 eV to 1.782 eV. With the decrease of the thickness of the silicon oxide layer at the Si/SiO₂ interface, the quantum confinement effect is prominent and the energy band gap gradually increases. The bottom of the conduction band of the Si/SiO₂ interface moves to the higher energy level with the decrease of the thickness of the silicon oxide layer. The electronic state structure change of the Si/SiO₂ interface caused by the thickness change of the silicon oxide layer is similar to the electronic state structure change caused by the thickness change of the thin film α -cristobalite. The density of states and wavelength division states of Si/SiO₂ interface with a thickness of 1.047 nm are all lower than those of Si/SiO₂ interface with a thickness of 2.887 nm. As a result, the energy band gap is reduced, and the overlapping hybridization of electrons is weakened. The Si/SiO₂ interface with a silicon oxide layer thickness of 1.047 nm has a very steep peak at -19.5 eV. It can be seen from the total density of states and partial wave electron density diagram of bulk α -cristobalite that this peak mainly comes from the contribution of 2s electrons of oxygen atoms in silicon oxide layer at Si/SiO₂ interface, because the energy of 2s electrons of oxygen atoms in silicon oxide layer is higher than that of 3s electrons of silicon. Near fermi surface, the density of electronic states at Si/SiO₂ interface mainly comes from the contribution of 2p states of oxygen atoms. The calculation results of optical properties show that the imaginary part of the dielectric function at the Si/SiO₂ interface has a dielectric peak near 4.5 eV. With the decrease of the thickness of the silicon oxide layer at the Si/SiO₂ interface, the dielectric peak slightly moves to the high energy direction, and the peak value of the dielectric peak keeps rising. This is caused by the decrease of the thickness of the silicon oxide layer in Si/SiO₂ and the increase of the band gap of the Si/SiO₂ interface. As the thickness of the silicon oxide layer decreases, the Si/SiO₂ interface state density decreases near the left side of the Fermi plane, and the overlapping hybridization of electrons is weakened, so the energy consumed when the electric dipole is formed inside increases. There is an absorption peak at the Si/SiO₂ interface near 6 eV, and the peak of the absorption peak of the absorption coefficient of the Si/SiO₂ interface also increases significantly with the decrease of the thickness of the silicon oxide layer, and the

peak position moves to the high energy direction, resulting in a blue shift. Therefore, the electronic state structure and optical properties of the Si/SiO₂ interface can be effectively regulated by controlling the thickness of the Si oxide layer at the Si/SiO₂ interface. In the experimental part, the nanosecond pulsed laser deposition method was used to prepare silicon oxide and its silicon thin film, and the oxygen-blowing annealing was performed at a high temperature of 1 000°C, and the growth thickness of the film was changed by controlling the annealing time. During PLD fabrication, a nanosecond pulsed Nd:YAG laser with a third-harmonic 355 nm laser beam was used to deposit silicon crystalline nanolayers on silicon oxide, thereby constructing edge electronic states. In the photoluminescence measurement, the edge electron state on the Si/SiO₂ interface sample has a strong luminescence peak at 670 nm; under the excitation of 532 nm laser, the Si/SiO₂ interface electrons can be excited from the valence band to the conduction band, and enter the edge electron state to form a strong quasi-excited light peak. The experimental result verifies the results of the energy band calculation: growing a silicon thin film on silicon oxide can form edge electronic states to effectively reduce its energy band gap and maintain its direct band gap characteristics. The electrons in the electronic state at the edge of Si/SiO₂ interface can also be transported to the lower partial wave state, forming a luminescent band in the near infrared band. The detection results of the photoluminescence PL spectrum of the silicon crystalline thin film structure sample on silicon oxide verify the results of the computational study. The edge electronic states on the sample narrow the wide direct bandgap of silicon oxide to 1~2 eV, and the position of the luminescence peak is covering visible light and near-infrared bands, thus, the silicon-on-silicon thin film structure will have good application prospects in the fields of light-emitting and photovoltaics.

Key words: First principles; Electronic structure; Direct band gap; Photoluminescence

OCIS Codes: 160.6030; 020.1335; 040.6040; 240.0310; 310.6860