

P掺杂硅纳米管电子结构与光学性质的研究*

余志强¹⁾²⁾ 张昌华^{1)†} 郎建勋¹⁾

1) (湖北民族学院电气工程系, 恩施 445000)

2) (华中科技大学, 光学与电子信息学院武汉光电国家重点实验室, 武汉 430074)

(2013年11月20日收到; 2013年12月13日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了P掺杂对单壁扶手型硅纳米管电子结构和光学性质的影响. 结果表明: 经过P掺杂, 单壁扶手型硅纳米管的能带结构从间接带隙变为直接带隙, 其价带项主要由Si-3p态电子构成, 导带底主要由Si-3p态电子和Si-3s态电子共同决定; 同时通过P掺杂, 使单壁扶手型硅纳米管的禁带宽度变窄, 导电性增强, 吸收光谱产生红移. 研究结果为硅纳米管在光电器件方面的应用提供了理论基础.

关键词: 第一性原理, 硅纳米管, 电子结构, 光学性质

PACS: 71.20.-b, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.63.067102

1 引言

纳米材料, 特别是低维半导体纳米硅材料因在纳米光探测器、纳米传感器、场发生器和高效发光器件等^[1-3]方面具有重要的应用前景而受到人们的密切关注. 低维半导体硅纳米晶^[4]、硅纳米线^[5]以及硅纳米管^[6]是常见的纳米硅材料, 其中硅纳米管具有许多不同于其他低维纳米硅材料的独特量子结构和新颖的光电性质. 但由于硅纳米管的量子尺寸效应^[7], 限制了硅纳米管的能带结构, 导致其潜在的光电性能难以得到实现.

近年来, 研究人员实验发现, 通过对材料进行掺杂, 可以改变材料的能带结构和性能, 因此成为材料研究领域的热点, 这为硅纳米管的潜在性能开发提供了新的有效途径. Sony等^[8]通过Ni掺杂得到了半导体Ni/Si合金纳米线, 研究表明, 半导体Ni/Si合金纳米线具有极低的电阻率, 并且能够与金属电极之间形成稳定的欧姆接触. He等^[9]通过第一性原理研究了Co掺杂对单壁硅纳米管的稳定性、能带和电子结构的影响, 研究结果表明, 经Co掺杂的单壁硅纳米管具有金属特性, 掺杂后纳米管

的形成能有所降低. 然而, 尽管人们对硅纳米管做了一定的研究工作, 也获得了不少研究成果, 但在理论研究掺杂硅纳米管方面的相关信息还相对较少, 同时对于P掺杂单壁扶手型硅纳米管的第一性原理理论研究也未见报道.

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 分析了P掺杂对单壁扶手型硅纳米管的能带结构、电子态密度和光学性质的影响, 研究结果为硅纳米管在光电器件方面的应用提供了理论基础.

2 结构模型与计算方法

2.1 结构模型

采用典型结构的两端不封闭无限长单壁扶手型(6, 6)硅纳米管作为研究对象, 在 $a \times a \times c$ 的正交超原胞中进行理论计算, 硅纳米管的轴向沿超原胞 c 的方向延伸. 为了避免单壁扶手型(6, 6)硅纳米管间的相互作用, 超原胞中 a 的值应大于1.00 nm; 单壁扶手型(6, 6)硅纳米管超原胞的晶格常数 $a = 3.000$ nm, $c = 0.388$ nm. 通过一个P原子替代单壁扶手型(6, 6)硅纳米管上的一个Si原子

* 国家自然科学基金(批准号: 61263030)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zch-tan@tom.com

进行替换式掺杂, 单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的结构如图 1 所示.

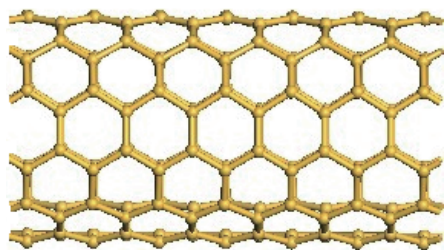


图1 单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的结构示意图

2.2 计算方法

本文采用 CASTEP 软件^[10] 模块进行第一性原理计算. 通过密度泛函理论^[11] (DFT) 框架下

表1 结构优化后的单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的超晶胞参数

(6, 6) 硅纳米管	$a = b/\text{nm}$	c/nm	$D_{\text{Si-Si}}/\text{nm}$	$d_{\text{Si-P}}/\text{nm}$
本征 (6, 6) 硅纳米管	3.001	0.381	0.225	—
P 掺杂 (6, 6) 硅纳米管	3.008	0.380	0.227	0.237

根据量子化学理论, P 替代 Si 的掺杂属非等电荷掺杂, 会产生多余的电荷参与导电, 且 P 的离子半径比 Si 的离子半径略小, 按原理应该是掺杂之后硅纳米管的晶胞体积会变小. 通过表 1 可知, 相对于本征单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管, 经 P 掺杂之后单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的晶胞体积有所增大. 产生这一反常现象的原因一方面是由于掺杂后形成的 Si—Si 键键长 $d_{\text{Si-Si}}$ 要比未掺杂之前本征单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的大; 另一方面, 由于 P 替换掺杂是非等电荷的掺杂方式, 产生的多余电荷参与了电子之间的相互作用, 使晶胞体积增大.

3.2 P 掺杂硅纳米管的电子结构及态密度

为了分析 P 掺杂对单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管电子结构的影响, 图 2 和图 3 分别给出了本征单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的能带结构图以及电子态密度图. 如图 2 所示, 本征单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管是间接带隙半导体, 其最小禁带宽度为 0.798 eV. G 到 F 之间平滑的能量变化表明硅纳米管的管间距 a 的取值是合适的; 而 Q 到 Z 之间平滑的能量变化则说明硅纳米管的硅原子以硅纳米管的轴向方向对称分布. 本征单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的

的广义梯度近似 (GGA)^[12] 平面波赝势方法以及 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函^[13] 处理电子间的交换关联能. 在倒格子空间中, 平面波的截断能量为 160 eV, 迭代收敛精度为 1×10^{-6} eV/atom, 利用 $1 \times 1 \times 7$ 网格 Monkhorst-Pack 形式的高对称特殊 K 点处理布里渊区的积分, 参与构建赝势的电子组态分别为 $P-3s^23p^3$ 和 $\text{Si}-3s^23p^2$.

3 结果与讨论

3.1 结构优化

采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 算法^[14] 对 P 掺杂单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的超晶胞进行结构优化, 经优化后得到的单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的超晶胞参数如表 1 所示.

价带分别由 -12 — -9 eV 下价带和 -8 — 0 eV 的上价带两部分组成, 而它的导带则位于 0.58 — 3 eV 之间. 如图 3 所示, 本征单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的价带顶主要由 Si-3p 态电子构成, 而其价带底则由 Si-3s 态电子和 Si-3p 态电子共同决定; 本征单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的导带底主要由 Si-3p 态电子和 Si-3s 态电子共同构成.

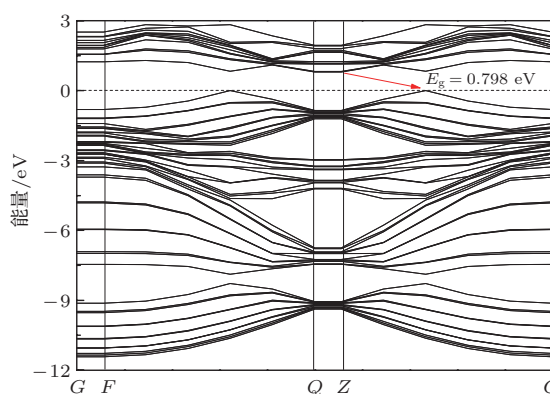


图2 本征硅纳米管的能带结构

图 4 和图 5 分别给出了 P 掺杂单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的能带结构图以及电子态密度图. 如图 4 所示, 经 P 掺杂之后, 单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的能带结构由间接带隙变为直接带隙, 其最小禁

带宽度为0.777 eV, 比本征单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的最小禁带宽度略小. 相对于本征单壁扶手型(6, 6)硅纳米管, 由于P杂质的引入, 使单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的下价带能级向低能区偏移, 并且在下价带带底附近, 上价带费米能级附近以及导带底附近出现新的能级, 同时导带底附近的能级向低能区移动, 出现最小禁带宽度变窄, 导电性增强.

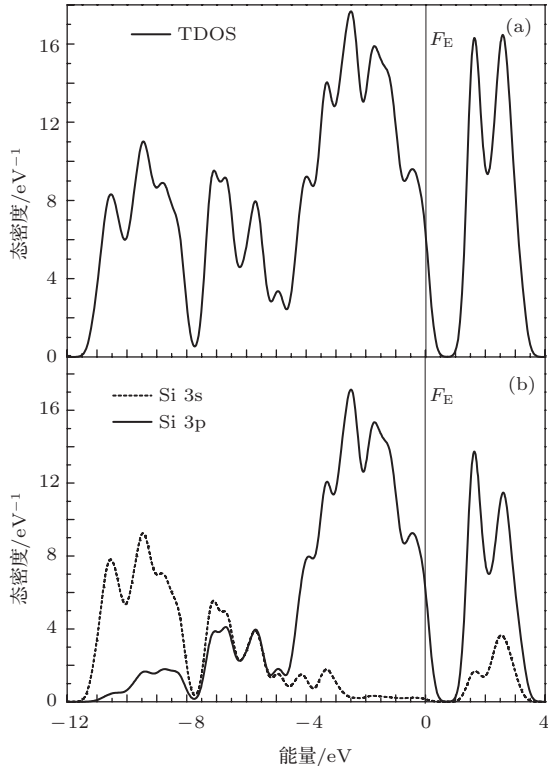


图3 本征硅纳米管的总态密度图(a)和分态密度图(b)

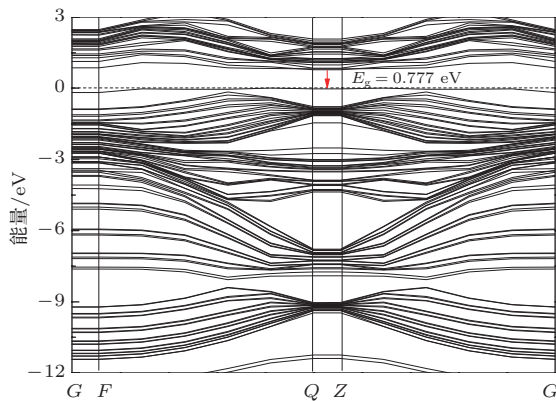


图4 P掺杂硅纳米管的能带结构

如图5所示, P掺杂单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的价带顶主要由Si-3p态电子和少量的P-3p态电子构成, 而价带底则由Si-3s态电子、Si-3p态电子以及少量的P-3s态电子共同决定; 其导带底主要由Si-3p态电子、Si-3s态电子和少量的P-3p态电子构

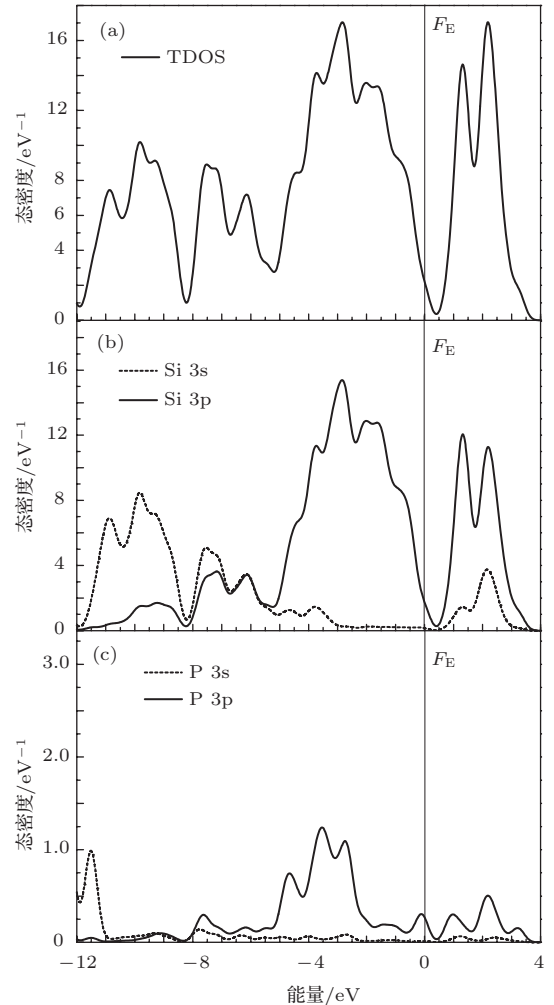


图5 P掺杂硅纳米管的总态密度图(a)和分态密度图(b)与(c)

成. 相对于本征单壁扶手型(6, 6)硅纳米管, P掺杂硅纳米管的总电子态密度的峰值强度都有所减弱, 说明P杂质的引入有助于减弱电子间的局域性; 同时导带底的电子和价带电子向低能区方向偏移, 而价带顶的电子位置基本不变, 出现最小禁带宽度变窄. 产生这一现象的原因主要是由于硅纳米管的Si-3p态电子与Si-3s态电子相互作用, 形成了具有类p的成键和类s的反键, 成键向低能区方向偏移, 反键向高能带区方向移动, 从而构成单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的能带结构. 在P替换掺杂的过程中, 相对于Si而言, P有多余的p态电子, 可以在导带底附近形成施主杂质能级. 在导带区域, P-3p态电子与Si-3p态电子相互作用, 驱动导带底的电子向低能区偏移; 同时在价带区域, P-3p态电子与Si-3p态电子的相互作用造成价带电子向低能区方向移动, 而价带顶的电子位置基本不变, 从而形成图4与图5所示的P掺杂单壁扶手型(6, 6)硅纳米管最小禁带宽度变窄的现象.

3.3 介电函数与光吸收特性

对于单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管, 硅纳米管的电子结构决定其光学性质, 而硅纳米管的电子结构可以由介电函数, 光折射率和吸收系数等来表征. 在线性响应范围内, 单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的光学响应函数通常可以用复介电函数表示^[15]为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (1)$$

其中, $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$, $\varepsilon_2 = 2nk$. 根据电子跃迁规律的定义和 Kramers-Kronig 色散关系, 可以推导出单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的复介电函数实部、虚部、光吸收系数以及光折射率等参数. 单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的复介电函数实部、虚部以及光吸收系数可分别表示为^[16]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3K \frac{2}{(2\pi)} \times \frac{|e \cdot M_{CV}(K)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3K \frac{2}{(2\pi)} \times |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta[E_C(K) - E_V(K) - \hbar\omega], \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k, \quad (4)$$

其中, \hbar 为普朗克常量, ω 为角频率, k 为消光系数, n 为反射系数, K 为倒易格矢, 下标 C 和 V 分别为单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的导带与价带, BZ 为第一布里渊区, $E_C(K)$ 和 $E_V(K)$ 分别表示导带和价带上的本征能级, $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$ 为跃迁电子的动量跃迁矩阵元. 如 (1)–(4) 式所示, 硅纳米管的宏观光学常数与其微观电子结构密切相关, 它反映了能级间电子跃迁的发光机理, 是我们分析硅纳米管电子结构和光学性质的理论基础.

为了进一步分析 P 掺杂对单壁扶手型硅纳米管光学性质的影响, 图 6—8 分别给出了单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管在 P 掺杂前后的复介电函数实部图、虚部图以及吸收光谱图. 图 6 虚线为本征单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的介电函数实部, 本征硅纳米管的静态介电值为 2.55, 其实部介电峰在 1.5 eV 附近出现最大介电峰值, 并且随着能量的增加, 实部介电峰在 3.9 eV 和 7.5 eV 附近分别出现峰值依次减弱的介电峰. 图 6 实线为 P 掺杂单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的介电函数实部, 相对于本征硅纳米管, 掺杂硅纳米管的静态介电值为 2.85, 比本征硅纳米管的静态介电值略大, 但各对应的实部介电峰

峰值强度都比本征硅纳米管的要弱, 而在高能区介电峰值的大小趋近一致. 如图 6 所示, 掺杂硅纳米管的实部介电峰在低能区向低能方向偏移, 而在高能区却向高能方向偏移, 出现实部介电吸收宽度增大的现象. 通过图 6 的分析表明, P 杂质的引入能够有效改善硅纳米管的实部介电吸收宽度.

图 7 为 P 掺杂前后单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的介电函数虚部图. 图 7 中虚线为本征单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的介电函数虚部, 本征硅纳米管的介电函数虚部在 2.2 eV 附近出现一个尖锐的最大介电峰, 这主要是由 Si-3p 态电子与 Si-3s 态电子间的本征跃迁所产生. 同时随着能量的增加, 虚部介电峰在 45 eV 和 84 eV 附近分别出现峰值依次减弱的介电峰.

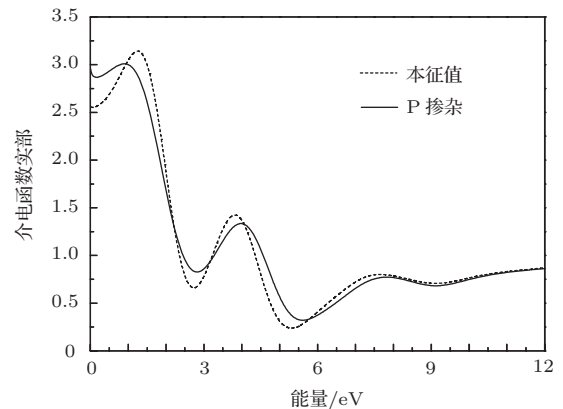


图 6 掺杂前后硅纳米管的复介电函数实部

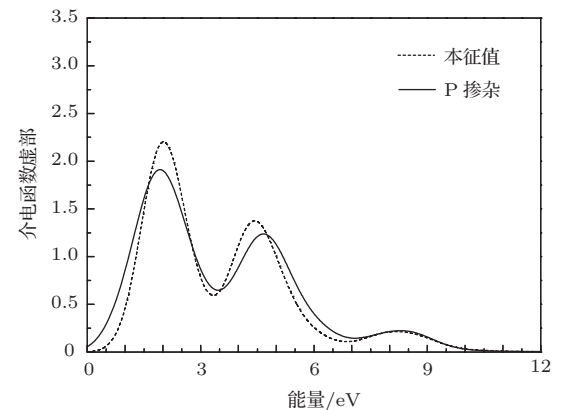


图 7 掺杂前后硅纳米管的复介电函数虚部

图 7 中实线为 P 掺杂单壁扶手型 (6, 6) 硅纳米管的介电函数虚部, 相对于本征硅纳米管, 掺杂硅纳米管的各虚部介电峰的峰值强度都有所减弱, 而在高能区介电峰值的大小趋近一致. 如图 7 所示, 掺杂硅纳米管的各虚部介电峰在低能区向低能方向偏移, 出现掺杂硅纳米管在低能区的虚部介电峰峰值强度增大, 导电性增强的现象, 这与图 4 和

图5中掺杂硅纳米管最小禁带宽度变窄的现象相一致,表明P杂质的引入能够有效减小硅纳米管的最小禁带宽度,增强硅纳米管的导电性.同时掺杂硅纳米管的各虚部介电峰在能区向高能方向偏移,出现虚部介电吸收宽度增大的现象,表明P杂质的引入能够有效改善硅纳米管的虚部介电吸收宽度.

吸收系数表示光波在硅纳米管中单位传播距离光强度衰减的百分比.图8为P掺杂前后单壁扶手型(6,6)硅纳米管的吸收光谱图.图8中虚线为本征硅纳米管的吸收光谱,其吸收光谱在100—200 nm的远紫外光波段,200—400 nm的中紫外和近紫外光波段以及400—800 nm的可见光波段均出现尖锐的光吸收峰,并且光吸收系数均在 10^4 cm^{-1} 以上,表明单壁扶手型(6,6)硅纳米管具有良好的紫外和可见光吸收特性,可以作为紫外光探测器和太阳能电池的优良替代材料.

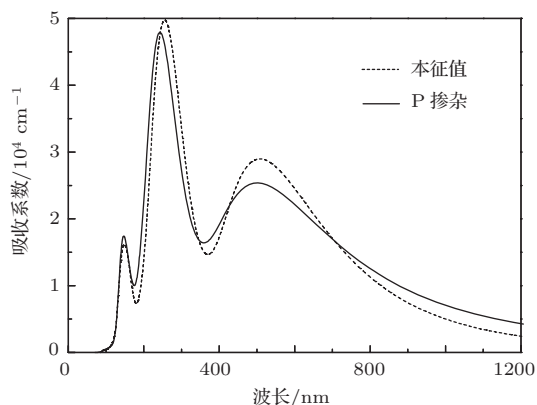


图8 掺杂前后硅纳米管的吸收光谱

图8中实线为掺杂硅纳米管的吸收光谱,相对于本征硅纳米管,其光吸收峰在100—400 nm的高能区出现蓝移^[17],而在400—1200 nm的低能区出现红移^[18]现象,与图4中掺杂硅纳米管最小禁带宽度变窄的现象相一致,同时其光吸收带宽增大,光电性能增强.如图8所示,P杂质的引入能够有效增大硅纳米管的光吸收带宽,增强硅纳米管在紫外光波段的光吸收特性,同时提高了硅纳米管在红外光波段和低能可见光波段的光吸收特性,增强了硅纳米管的光电性能.

4 结 论

基于密度泛函理论下的第一性原理平面波赝势方法,结合广义梯度近似,对P掺杂单壁扶手型(6,6)硅纳米管的能带结构,电子态密度以及光学性质进行了研究.结果表明:

1) P掺杂单壁扶手型(6,6)硅纳米管是一种直接带隙半导体材料,同时随着P掺杂的引入,硅纳米管的带隙变窄,导电性增强;

2) P掺杂单壁扶手型(6,6)硅纳米管的晶胞体积较未掺杂之前有所增大,其变化取决于非等电荷掺杂以及Si—Si键键长 $d_{\text{Si-Si}}$ 的影响;

3) P掺杂单壁扶手型(6,6)硅纳米管的介电吸收宽度增大,吸收光谱在紫外和可见光波段都具有良好的光吸收特性,可作为紫外光探测器和太阳能电池的优良替代材料.

参考文献

- [1] Cui Y, Wei Q, Park H, Lieber C M 2001 *Science* **293** 1289
- [2] Bai Z G, Yu D P, Wang J J, Zhou Y H, Qian W, Fu J S, Feng S Q, Xu J, You L P 2000 *Mater. Sci. Eng. B* **72** 117
- [3] Hu S F, Wong W Z, Liu S S, Wu Y C, Sung C L, Huang T Y 2003 *Solid State Commun.* **125** 351
- [4] Wang Y L, Xu W, Zhou Y, Chu L Z, Fu G S 2007 *Laser Part. Beams* **25** 9
- [5] Liang W H, Ding X C, Chu L Z, Deng Z C, Guo J X, Wu Z H, Wang Y L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8071 (in Chinese)[梁伟华,丁学成,褚立志,邓泽超,郭建新,吴转花,王英龙 2010 物理学报 **59** 8071]
- [6] Tang Y H, Pei L Z, Chen Y W, Guo C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 116102
- [7] Ma D D D, Lee C S, Au F C K, Tong S Y, Lee S T 2003 *Science* **299** 1874
- [8] Sony Y, Andrew L S, Sony J 2007 *Nano Lett.* **7** 965
- [9] He T, Zhao M W, Li W F, Lin X H, Zhang X J, Liu X D, Xia Y Y, Mei L M 2008 *Nanotechnology* **19** 205707
- [10] Segall M D, Lindan P, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [11] Yu Z Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 217102 (in Chinese)[余志强 2012 物理学报 **61** 217102]
- [12] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr* **220** 567
- [13] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [14] Broyden C G 1970 *J. Inst. Math. Appl.* **6** 222
- [15] Huang K, Han R Y 1988 *Solid-State Physics* (Beijing: Higher Education Press) p438 (in Chinese) [黄昆 1988 固体物理学(北京:高等教育出版社)第438页]
- [16] Shen X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (Beijing: Science Press) p76 (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光谱和光学性质(北京:科学出版社)第76页]
- [17] Liu W J, Pang L H, Lin X, Gao R X, Song X W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 034204
- [18] Shen X W, Yuan J H, Sang X Z, Yu C X, Rao L, Xin X J, Xia M, Han Y, Xia C M, Hou L T 2012 *Chin. Phys. B* **21** 074209

The electronic structure and optical properties of P-doped silicon nanotubes*

Yu Zhi-Qiang¹⁾²⁾ Zhang Chang-Hua^{1)†} Lang Jian-Xun¹⁾

1) (*Department of Electrical Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China*)

2) (*Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 20 November 2013; revised manuscript received 13 December 2013)

Abstract

We perform first-principles calculations in the framework of density-functional theory to determine the effects of P doping on the electronic structure and optical properties of single-walled armchair silicon nanotubes. The calculated results indicate that the band-gap of single-walled armchair silicon nanotubes changes from indirect to direct one, with the P element doped. The top of valence band is determined mainly by the Si-3p electrons, and the bottom of conduction band is occupied by the Si-3p electrons and Si-3s electrons. Moreover, the band gap of single-walled armchair silicon nanotubes decreases and the optical absorption is red-shifted, with the P element doped. The results provide useful theoretical guidance for the applications of silicon nanotubes in optical detectors.

Keywords: first-principles, silicon nanotubes, electronic structure, optical properties

PACS: 71.20.-b, 78.20.Ci

DOI: [10.7498/aps.63.067102](https://doi.org/10.7498/aps.63.067102)

* Projected supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61263030).

† Corresponding author. E-mail: zch-tan@tom.com