

反位缺陷对碳化硅纳米管电子结构和光学性质影响研究*

宋久旭^{1)2)†} 杨银堂³⁾ 郭立新¹⁾ 王平¹⁾ 张志勇⁴⁾

1) (西安电子科技大学理学院, 西安 710071)

2) (西安石油大学电子工程学院, 西安 710065)

3) (宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 西安电子科技大学微电子学院, 西安 710071)

4) (西北大学信息科学与技术学院, 西安 710127)

(2012年5月7日收到; 2012年6月21日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算对含有反位缺陷(5,5)单壁碳化硅纳米管的电子结构和光学性质进行了研究. 纳米管进行结构优化的结果显示, C_{Si} 缺陷在纳米管表面形成了凹陷, Si_C 缺陷形成了凸起; 反位缺陷在纳米管的导带底附近形成了缺陷能级, 使纳米管表现出 n 型导电的特点, 由价带顶到缺陷能级的跃迁, 在垂直和平行于纳米管管轴方向上形成了新的介电峰.

关键词: 碳化硅纳米管, 反位缺陷, 电子结构, 光学性质

PACS: 73.20.At, 73.22.-f, 73.20.Hb, 78.67.Ch

1 引言

碳纳米管在纳米传感器、纳米电子器件以及光电器件等诸多领域中的良好应用前景, 使得纳米管材料成为当前研究的热点之一 [1,2]. 最近合成的碳化硅纳米管具有碳化硅晶体较宽的能带间隙、高热导率和良好机械性能等诸多优点, 同时有较大的比表面积 [3-5], 这些特性使碳化硅纳米管是制备高温、高压环境下工作的气敏传感器和电子器件等的理想材料. 反位缺陷是碳化硅晶体中常见的缺陷 [6,7], Tetsuyoshi 研究表明在富含碳元素的生长环境下容易形成 C_{Si} 反位缺陷, 即硅晶格被碳原子占据, 而在硅元素比例较高的环境中容易形成另外一种反位缺陷, 即 Si_C 缺陷 [8]; Bernardini 等研究显示含有这两类缺陷的碳化硅晶体呈现了 n 型导电的

特点 [9]. 反位缺陷也是碳化硅纳米管较典型的缺陷之一, 研究其对碳化硅纳米管电子结构和光学性质的影响, 可以为碳化硅纳米管应用的探索工作提供必要的理论支持, 进而促进相关研究工作的开展.

第一性原理计算在碳纳米管、氮化硼纳米管、硫化锌纳米管等纳米材料结构和电子结构的研究中都取得了满意的结果 [10-12], 这些都表明上述方法是研究碳化硅纳米管电子结构和光学性质的理想方法之一. 论文在分析反位缺陷对纳米管结构影响的基础上, 计算了含有 C_{Si} 和 Si_C 反位缺陷(5,5)碳化硅纳米管的电子结构和光学性质, 分析了它们对纳米管性质的影响及形成机理.

2 模型与方法

选择结构较典型的锯齿型(5,5)碳化硅纳米管

* 中国博士后科学基金(批准号: 201104619)和陕西省教育厅自然科学基金(批准号: 2010JK775)资助的课题.

† E-mail: sonx@mail.xidian.edu.cn

为研究对象,建立了纳米管的模型.模型沿管轴方向由6层原子构成,每层包含5个碳原子和5个硅原子,共60个原子.碳化硅纳米管单胞的晶格参数设置为 $a = b = 23.69 \text{ \AA}$, $c = 9.25 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. a, b 远大于碳化硅纳米管的直径,可以避免纳米管间耦合对其电子结构的影响.反位缺陷通过将图1中 OC 方向上第3层的原子被相应的原子取代实现,虚线中的碳原子被硅原子取代形成了 Si_C 缺陷.

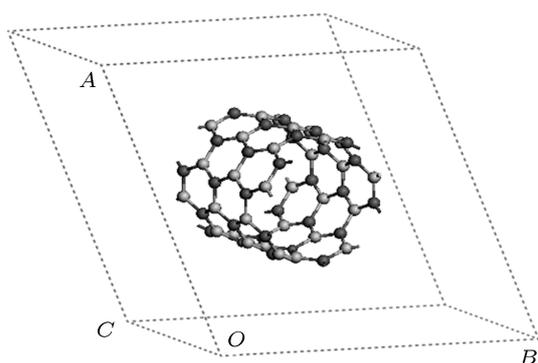


图1 (5,5) 碳化硅纳米管的模型,图中黑色和灰色小球分别为碳原子和硅原子

CASTEP 软件包是基于密度泛函理论从头计算量子力学程序,在纳米材料的结构和电子结构的研究中都取得了较满意的结果.对含有反位缺陷碳化硅纳米管的电子结构和光学性质的计算都是采用该软件包实现的.在计算过程中,将多电子体系用平面波函数展开,为了减少平面波基个数,采用超软赝势来描述离子实与价电子的相互作用.在 k 空间中,平面波的截断能选择 300 eV ,电子间的相互作用的交换关联能采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 方案来处理^[13].系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分采用 Monkhorst-Pack 方案进行选择 k 网格点为 $1 \times 1 \times 8$.碳化硅纳米管的结构对其性质有较大的影响,在计算含反位缺陷碳化硅纳米管的电子结构和光学性质前对其进行了结构优化.几何优化的收敛标准由四个参数决定:原子间相互作用力的收敛标准设置为 0.1 eV/\AA ;单个原子能量的收敛标准设置为 $5 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$;碳化硅纳米管内应力的收敛标准设置为 0.2 GPa ;原子最大位移的收敛标准设置为 $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$.在几何优化的过程中,对四个参数同时进行优化,当它们同时收敛后停止迭代.

3 结果与分析

3.1 碳化硅纳米管的电子结构和光学性质

理想碳化硅纳米管的电子结构和光学性质是分析反位缺陷对其性质影响的基础,为此,计算了理想结构的 (5,5) 碳化硅纳米管的能带结构和分波态密度 (partial density of states, PDOS),如图2所示.

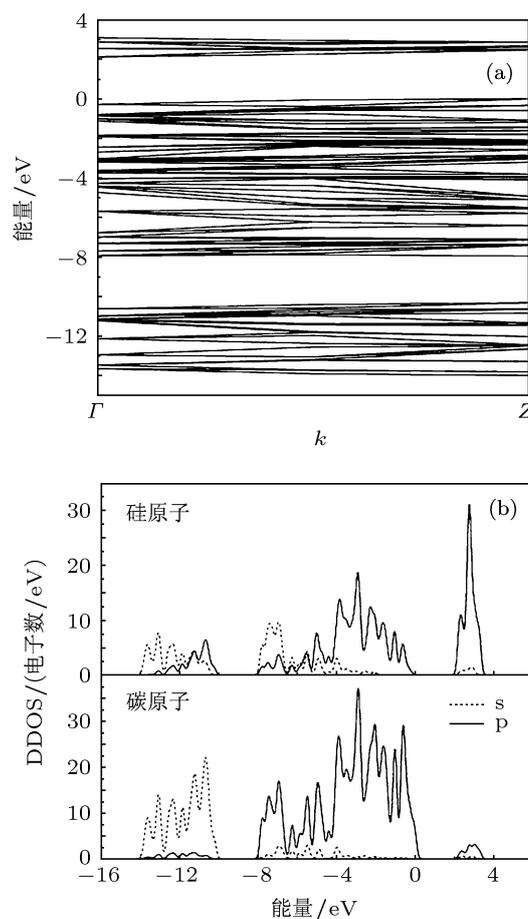


图2 (5,5) 碳化硅纳米管的电子结构 (a) 碳化硅纳米管的能带结构; (b) 碳化硅纳米管的分波态密度

从 (5,5) 碳化硅纳米管的能带结构 (图2(a)) 可以看出,该纳米管是间接带隙半导体,导带底和价带顶分别位于布里渊区的 Γ 点和 Z 点,能带间隙大约 2.21 eV ,与 Huang 等计算的 2.19 eV 是比较接近的^[14].从图2(b)中 (5,5) 碳化硅纳米管的 PDOS 可以看出,价带的低能区,其能量从 -14.0 eV 到 -10.2 eV ,主要是碳原子的 $2s$ 态和硅原子 $3s$ 态的贡献;价带的高能区从 -7.9 eV 到 0.0 eV ,为碳原子的 $2p$ 态和硅原子 $3p$ 态的贡献,在能量较

低的区域有少量的硅原子 3s 态. 导带主要来自硅原子 3p 态的贡献. 价带顶和导带底分别由碳原子的 2p 态和硅原子的 3p 态占据.

碳化硅纳米管在光电器件中的良好应用前景使得对其光学性质的研究具有较重要的理论价值和实际意义. 碳化硅纳米管在线性相应范围内, 其光学响应可以用复介电函数表示, 复介电函数的定义为

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

其中, $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$, $\varepsilon_2 = 2nk$. 根据直接跃迁概率和 Kramers-Kronig 色散关系可以推导碳化硅纳米管介电函数的虚部和实部、吸收系数、反射系数等, 在文献 [15] 中可以找到详细的推导过程, 其中与本文相关的计算过程如下:

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

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

$$I(\omega) = \sqrt{2}(\omega) \left(\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 - \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}, \quad (5)$$

其中, h 为普朗克常量, ω 为角频率, k 为倒格矢, 下标 C 和 V 分别代表碳化硅纳米管的导带和价带, BZ 为其第一布里渊区, $E_C(k)$ 和 $E_V(k)$ 分别为导带和价带的本征能级, n 和 k 分别反射系数和消光系数. 上面这些公式反映了能级间电子跃迁产生光谱的发光机理, 是分析碳化硅纳米管能带结构和光学性质的理论基础.

图 3 绘制了理想 (5, 5) 碳化硅纳米管的复介电函数的虚部和实部, 其中考虑了 [100] 和 [001] 极化方向, 分别对应垂直纳米管的管轴和平行管轴的方向. 平行于纳米管管轴方向上的介电峰 (ε') 的最大值要远大于垂直管轴方向上的 (ε''), 在垂直于管轴方向上的纳米管的分子轨道会受到电场作用, 电子分布会导致分子轨道发生形变,

而在平行于管轴方向上的分子轨道几乎没有变化 [16]. 平行于纳米管管轴的复介电函数 ε' (图 3 (a)), 在 2.45 eV 到 4.32 eV 的两个介电峰分别出现在 2.94 eV 和 3.18 eV, 介电峰主要来自于碳化硅纳米管 π^* 键中电子在 C 2p 轨道到 Si 3p 轨道间的跃迁的贡献, 而在高于 3.18 eV, 仅在 5.35 eV 处形成介电峰, 它主要来自于纳米管的 π 键和 π^* 键间的跃迁; 垂直于纳米管管轴方向的复介电函数 ε'' (图 4(b)), 大概可以分为三个区间, 在 2.45 eV 到 4.32 eV 间的介电峰主要来自 C 2p 轨道和 Si 3p 轨道间的跃迁, 纳米管 π 键和 π^* 键间的跃迁在形成 4.32 eV 到 8.54 eV 间的介电峰中起着主要作用, 而高于 8.00 eV 的介电峰是 σ 键到 σ^* 键间跃迁的结果.

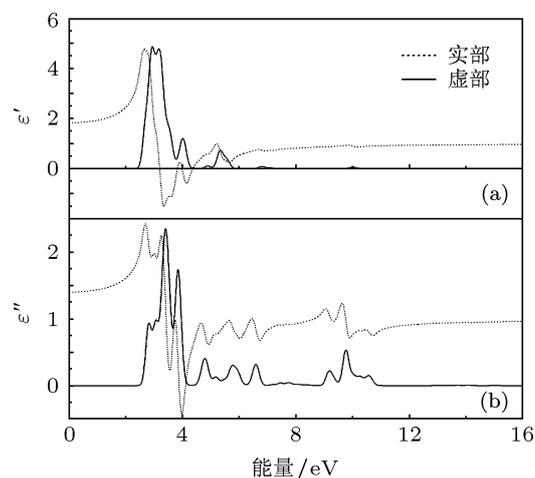


图 3 碳化硅纳米管的复介电函数

3.2 含反位缺陷碳化硅纳米管的结构

对含有 C_{Si} 和 Si_C 反位缺陷的 (5, 5) 碳化硅纳米管进行了结构优化, 优化采用了 BFGS(Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 算法, 收敛标准在模型与方法中有详细的论述. 缺陷对碳化硅纳米管结构的影响主要集中在其附近, 在图 4 中分别给出了含有这两种缺陷碳化硅纳米管的结构.

从图 4 可以看出, C_{Si} 缺陷附近三个碳原子间的距离分别为 1.47, 1.52 和 1.52 Å, 与理想碳化硅纳米管的碳硅原子间距有较明显的缩短, 在纳米管的表面形成了凹陷; Si_C 缺陷附近三个硅原子间的距离分别为 2.36, 2.28 和 2.28 Å, 这种变化导致在纳米管的表面形成了较显著的突起.

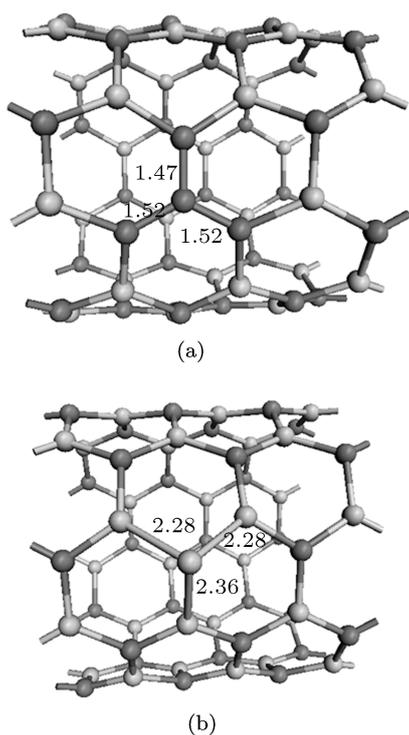


图4 含反位缺陷(5,5)碳化硅纳米管的结构 (a)含C_{Si}缺陷碳化硅纳米管; (b)含Si_C缺陷碳化硅纳米管

3.3 含反位缺陷纳米管的电子结构和光学性质

基于对含有C_{Si}和Si_C缺陷(5,5)碳化硅纳米管结构优化的结果,分别计算了这两种反位缺陷碳化硅纳米管的能带结构和PDOS.反位缺陷使得碳化硅纳米管能带的简并度有明显的降低,但是导带和价带并未发生明显变化,缺陷对纳米管能带的影响主要是在导带底附近形成了缺陷能级,Si_C和C_{Si}缺陷形成缺陷能级与导带底的距离分别为0.24和0.23 eV,它们具有施主能级的特点,使碳化硅纳米管表现出n型电导的特点,这与碳纳米管的硅掺杂相似^[17].含有这两种缺陷纳米管的能带结构具有较高的相似性,为此在图5(a)中,绘制了含有C_{Si}缺陷(5,5)碳化硅纳米管的能带结构,用箭头标出了缺陷能级.

为了深入分析含有C_{Si}反位缺陷碳化硅纳米管的电子结构,还计算了缺陷附近四个碳原子和所有碳原子的PDOS(图5(b)).在所有碳原子的态密度中,形成了三个新的态密度峰,分别位于-14.98,-8.56和1.95 eV处.位于-14.98 eV的密度峰主要来自缺陷附近四个碳原子的2s态,缺陷附近碳

原子2p态和2s态的交叠形成了-8.56 eV处的态密度峰,这两个态密度峰对纳米管性质的影响要小于位于1.95 eV处的态密度峰.位于导带底附近的态密度峰主要由缺陷附近2p态构成,它主要由缺陷能级的决定,而缺陷能级对纳米管的性质有较显著的影响.

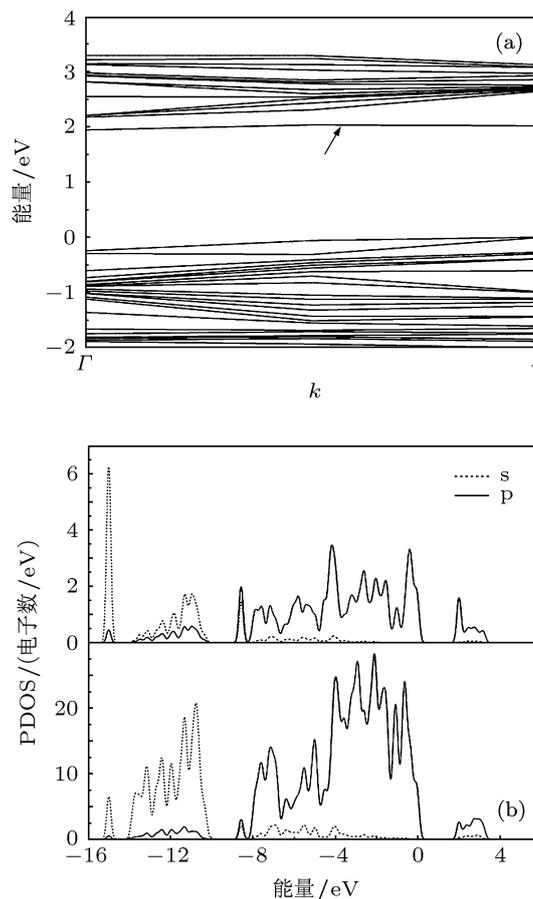


图5 含C_{Si}缺陷(5,5)碳化硅纳米管的电子结构 (a)能带结构; (b)PDOS

对含有Si_C缺陷碳化硅纳米管电子结构的分析也得到了类似的结果,导带底附近的缺陷能级主要来自硅原子的3p态.

采用与理想碳化硅纳米管光学性质研究相同的设置计算了含有反位缺陷碳化硅纳米管的光学性质,含C_{Si}缺陷碳化硅纳米管的复介电函数如图6所示.反位缺陷对平行于纳米管管轴方向上介电函数(ϵ')的影响主要表现在两个方面:在2.02 eV形成了新的介电峰,该介电峰主要来自电子由价带顶到杂质能级的跃迁;位于2.45 eV介电峰的峰值显著地降低,这主要是因为C_{Si}缺陷使得导带最主要态密度峰有明显的降低,电子占据相应能级的概率也有所降低,削弱了由价带顶到对应能

级跃迁的概率. 而垂直管轴方向上复介电函数 (ϵ'') 在 2.02 eV 附近也形成了新的介电峰, 同时最主要的两个介电峰有显著的降低, 其成因与平行于纳米管方向上的介电函数的变化是一致的.

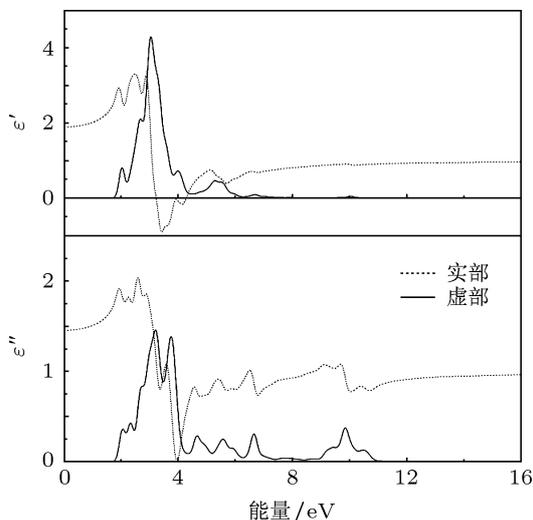


图 6 含 C_{Si} 缺陷 (5, 5) 碳化硅纳米管的复介电函数

对含有 Si_C 缺陷碳化硅纳米管的复介电函数也进行了同样的分析, 缺陷在平行于纳米管管轴和垂直于管轴的方向上都行成了介电峰, 同时介电峰的峰值的降低趋势要比 C_{Si} 缺陷的更显著.

4 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算对含有反位缺陷 (5, 5) 碳化硅纳米管的电子结构和光学性质进行了研究. 计算结果显示, 理想结构的纳米管是能带间隙大约 2.21 eV 的间接半导体材料, 而 C_{Si} 和 Si_C 反位缺陷分别在纳米管的表面形成了凹陷和凸起, 同时在纳米管的导带底附近形成了缺陷能级, 使得纳米管表现出 n 型导电的特点; 由价带顶到杂质能级的跃迁, 在垂直和平行于纳米管管轴方向上的介电函数中形成了新的介电峰, 同时使得纳米管介电峰的峰值有明显的降低. 这些结果对于碳化硅纳米管电子器件和光电器件的研制工作具有一定的参考价值.

- [1] Tooski S B 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 034315
- [2] Li X L, Jia Y, Cao A Y 2010 *ACS Nano* **4** 506
- [3] Menon M, Richter E, Mavrandonakis A, Andriotis A N 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115322
- [4] Li C P, Fitzgerald J D, Zou J, Chen Y 2007 *New J. Phys.* **9** 137
- [5] Taguchi T, Igawa N, Yamamoto H, Jitsukawa S 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 459
- [6] Torpo L, Marlo M, Staab T E M, Nieminen R M 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 6203
- [7] Litton C W, Johnstone D, Akarca-Biyikli S, Ramaiah K S, Bhat I, Chow T P, Kim J K, Schubert E F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 121914
- [8] Tetsuyoshi T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 063521
- [9] Bernardini F, Mattoni A, Colombo L 2004 *Eur. Phys. J. B* **38** 437
- [10] Lin F, Li Z Y, Wang S Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8544 (in Chinese) [林峰, 李缵轶, 王山鹰 2009 物理学报 **58** 8544]
- [11] Zhang L J, Hu H F, Wang Z Y, Wei Y, Jia J F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 527 (in Chinese) [张丽娟, 胡慧芳, 王志勇, 魏燕, 贾金凤 2010 物理学报 **59** 527]
- [12] Krainara N, Limtrakul J, Illas F, Bromley S T 2011 *Phys. Rev. B* **83** 233305
- [13] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [14] Huang S P, Wu D S, Hu J M, Zhang H, Xie Z, Hu H, Cheng W D 2007 *Opt. Express* **15** 10947
- [15] 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]
- [16] Wu I J, Guo G Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 035343
- [17] Baierle R J, Fagan S B, Mota R, Silva A J R, Fazzio A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085413

Investigation on influence of antisite defects on electronic structure and optical properties of silicon carbide nanotube*

Song Jiu-Xu^{1)2)†} Yang Yin-Tang³⁾ Guo Li-Xin²⁾ Wang Ping¹⁾ Zhang Zhi-Yong⁴⁾

1) (School of Science, Xidian University, Xi'an 710071, China)

2) (School of Electronic Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

3) (Key Laboratory of Ministry of Education for Wide Band Gap Semiconductor Materials and Devices, School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

4) (Information Science and Technology Institution, Northwest University, Xi'an 710127, China)

(Received 7 May 2012; revised manuscript received 21 June 2012)

Abstract

Electronic structure and optical properties of a (5, 5) single-walled silicon carbide nanotube are studied with first principles calculation based on density functional theory. Depression and salient are formed near C_{Si} defect and Si_C defect in the surface of the nanotube. Defect energy levels are formed near the bottom of conduction band, which results in an n-type conductivity for nanotubes with antisite defects. In dielectric functions parallel and perpendicular to the axis of the nanotube, novel resonance peak is formed from transitions between top of the conduction band and the defect energy level.

Keywords: silicon carbide nanotube, antisite defects, electronic structure, optical properties

PACS: 73.20.At, 73.22.-f, 73.20.Hb, 78.67.Ch

* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 201104619) and the Fund of Shaanxi Provincial Educational Department, China (Grant No. 2010JK775).

† E-mail: sonx@mail.xidian.edu.cn