

## 碳锗掺杂对硅纳米管电子结构和光电性质的影响

余志强<sup>1,2</sup>, 张昌华<sup>1</sup>, 李时东<sup>1</sup>, 廖红华<sup>1</sup>

(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 430074)

**摘要:** 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了 C/Ge 掺杂对单壁扶手型硅纳米管电子结构和光电性质的影响。结果表明, 本征态和 C/Ge 掺杂的硅纳米管均属于直接带隙半导体, 其价带顶主要由 Si-3p 态电子构成, 而导带底则主要由 Si-3p 态电子决定。通过 C 掺杂, 可使硅纳米管的禁带宽度减小, 静态介电常数增大, 吸收光谱产生红移; 而通过 Ge 掺杂, 可使硅纳米管的禁带宽度增大, 静态介电常数减小, 吸收光谱产生蓝移。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; 光电性质

中图分类号: O471 文献标识码: A

## Electronic Structures and Optoelectronic Properties of C/Ge-doped Silicon Nanotubes

YU Zhi-Qiang<sup>1,2</sup>, ZHANG Chang-Hua<sup>1</sup>, LI Shi-Dong<sup>1</sup>, LIAO Hong-Hua<sup>1</sup>

(1. Department of Electrical Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China; 2. School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The electronic structures and optoelectronic properties of C/Ge-doped single-walled armchair silicon nanotubes were determined by using first-principles calculations in the framework of density-functional theory. In particular, the calculated results indicate that both pure and C/Ge-doped silicon nanotubes display a direct band gap. The band gap is decreased firstly and then increased for the silicon nanotubes doped with C and Ge, respectively. Moreover, the upper of valence band is mainly contributed by the Si-3p states and the lower of conduction band is primarily occupied by the Si-3p states. The state dielectric constant is improved and the optical absorption shows a red-shifted for the C-doped silicon nanotubes, whereas the state dielectric constant is reduced and the optical absorption shows a blue-shifted for the Ge-doped silicon nanotubes. The results provide an useful theoretical guidance for the applications of single-walled armchair silicon nanotubes in optical detectors.

**Key words:** first-principles; silicon nanotubes; electronic structures; optoelectronic properties

纳米材料, 特别一维碳纳米管被发现以来, 碳纳米管及其化合物因具有独特的物理和化学性质而受到广泛关注<sup>[1]</sup>。研究发现, 碳纳米管新颖的电子结构取决于其直径、长度和手性结构<sup>[2]</sup>。碳纳米管被

广泛应用于催化剂、吸附剂和纳米光电子学等领域<sup>[3-4]</sup>。硅纳米管具有类似碳纳米管的电子结构, 但相对于碳纳米管的  $sp^2$  杂化电子结构, 硅纳米管则主要以  $sp^3$  杂化电子构成<sup>[5]</sup>。另外, 硅纳米管具有良好的亲

收稿日期: 2014-08-28; 收到修改稿日期: 2014-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(61262078, 61463014); 湖北省教育厅中青年创新团队项目(T201214); 湖北省自然科学基金(2014CFB610)

National Natural Science Foundation of China (61262078, 61463014); Foundation for Innovation team of Hubei Province Education Department (T201214); Natural Science Foundation of Hubei Province (2014CFB610)

作者简介: 余志强(1984-), 男, 讲师. E-mail: zhiqiangyu@hust.edu.cn

通讯作者: 张昌华, 副教授. E-mail: zch-tan@tom.com; 李时东, 副教授. E-mail: lisdlj@gmail.com

水性和吸附性,与传统的硅基微电子工艺相兼容<sup>[6-7]</sup>,因此硅纳米管被广泛应用于生物催化、医药、光伏电池以及光电器件等领域<sup>[8-9]</sup>。

近年来,理论和实验研究表明<sup>[10-11]</sup>,管状的硅纳米管可以通过自组装以及 AAO 溶胶-凝胶合成技术进行制备。而对于单壁硅纳米管来说,单壁扶手型 $(n,n)$ 和锯齿型 $(n,0)$ 硅纳米管在 $n \geq 6$ 时都具有稳定的结构<sup>[12]</sup>,并且单壁锯齿型 $(n,0)$ 硅纳米管在 $10 \leq n \leq 24$ 时为半导体,而单壁扶手型 $(n,n)$ 硅纳米管在 $5 \leq n \leq 11$ 时为半导体,并且它们的带隙宽度都随纳米管直径的增大而减小<sup>[13]</sup>。研究还发现,表面吸附 C/Si 杂质的石墨烯<sup>[14]</sup>能够实现快速自旋弛豫,引入 Si 杂质能够有效调控碳纳米管的禁带宽度<sup>[15]</sup>,而单壁扶手型 $(6,6)$ 锗硅纳米管则对 Li 具有良好的吸附性<sup>[16]</sup>。研究还表明,过渡金属掺杂的硅纳米管不仅具有磁性,而且还具有金属特性和较高的稳定性<sup>[17-18]</sup>。表面氟化和氢化修饰能够有效调控硅纳米管的带隙宽度<sup>[19]</sup>,提高其稳定性。引入 Ge 杂质能够增大硅纳米线的带隙宽度<sup>[20]</sup>,而引入 C 杂质的则能够使硅纳米线转变为半金属<sup>[21]</sup>,并且显著提高具有碳纳米管/硅复合结构<sup>[22]</sup>的太阳能电池的光电转换效率。尽管人们对一维硅纳米半导体材料的结构和性质做了一定的研究工作,但硅纳米管的电子结构和光电性质的理论和实验研究的文献还相对较少,同时对于 C/Ge 掺杂对硅纳米管电子结构和光电性质的影响机理方面,相关研究也未见报道。

本工作采用基于密度泛函理论的第一性原理计算,研究了 C/Ge 掺杂对单壁扶手型 $(6,6)$ 硅纳米管能带结构、电子态密度、面电荷密度以及光电性质的影响,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。

## 1 结构模型与计算方法

### 1.1 结构模型

已有的研究表明<sup>[12]</sup>,当 $n \geq 6$ 时,单壁扶手型 $(n,n)$ 硅纳米管具有稳定的结构。本文采用典型稳定结构的单壁扶手型 $(6,6)$ 硅纳米管作为研究对象,在 $a \times a \times c$ 的正交超晶胞中,硅纳米管的轴向沿超晶胞 $c$ 方向周期性延伸。为了削弱硅纳米管的管间相互作用,硅纳米管的管间距应大于 1.000 nm。单壁扶手型 $(6,6)$ 硅纳米管的晶胞参数为 $a=3.000$  nm,  $c=0.388$  nm。在进行 C/Ge 掺杂的过程中,通过一个 C 原子和一个 Ge 原子分别对硅纳米管上的一个 Si

原子进行替换式掺杂,单壁扶手型 $(6,6)$ 硅纳米管的结构如图 1 所示。

### 1.2 计算方法

本文采用 CASTEP 软件模块进行第一性原理计算,通过密度泛函理论<sup>[23]</sup>(DFT)框架下的广义梯度近似<sup>[24]</sup>(GGA)和 Perdew-Burke-Ernzerhof<sup>[25]</sup>(PBE)方案处理电子间的相互交换关联能。在进行优化和计算过程中,为了减少使用平面波函数的数目,采用超软赝势处理离子实与电子间的相互作用,倒格子空间的平面波截断能量为 150 eV,能量的迭代收敛精度为  $7.5 \times 10^{-5}$  eV/atom,布里渊区的积分通过  $1 \times 1 \times 4$  网格 Monkhorst-Pack 形式的高对称  $K$  点进行处理,参与构建赝势的电子组态分别为 C-2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>、Si-3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>以及 Ge-4s<sup>2</sup>4p<sup>2</sup>。

### 1.3 光电性质的理论描述

硅纳米管的光电性质取决于其电子结构,而其电子结构又可由复介电函数、光折射率以及光吸收系数等参数来表征。根据电子的跃迁规律以及 Kramers-Kronig 色散关系可以推导出光学响应函数、复介电函数以及光吸收系数等参数。同时在线性响应范围内,光学响应函数、复介电函数实部、虚部以及光吸收系数可分别表示<sup>[26]</sup>为

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

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

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

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

其中, $\omega$ 表示角频率, $\hbar$ 表示普朗克常量, $K$ 表示倒易格矢,下标 C 和 V 分别表示导带与价带,BZ 为

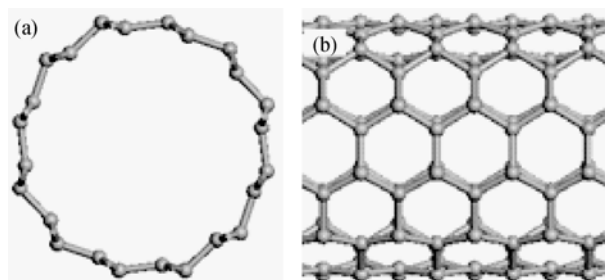


图 1 单壁扶手型 $(6,6)$ 硅纳米管的径向截面图(a)和轴向截面图(b)

Fig.1 Radial section (a) and axial section (b) of  $(6,6)$  single-walled armchair silicon nanotubes

第一布里渊区,  $E_C(K)$ 和  $E_V(K)$ 分别为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。

## 2 结果和讨论

### 2.1 结构优化与稳定性

采用 BFGS 算法<sup>[27]</sup>对 C/Ge 掺杂单壁扶手型(6, 6)硅纳米管进行结构优化得到的稳定结构硅纳米管晶胞参数如表 1 所示。

根据量子化学理论, C/Ge 替代 Si 的掺杂属等电荷掺杂, 不会产生多余的自由电荷参与导电。同时由于 C 的离子半径比 Si 的略小, 而 Ge 的离子半径比 Si 的略大, 因此 C 掺杂后硅纳米管的晶胞参数会变小, 而 Ge 掺杂后硅纳米管的晶胞参数会变大。如表 1 所示, 经结构优化后本征硅纳米管的晶胞参数为 3.055 nm, 引入 C/Ge 杂质后其晶胞参数分别变为 2.948 nm 和 3.099 nm。

为了分析 C/Ge 掺杂单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的稳定性, 计算了 C/Ge 掺杂单壁扶手型(6, 6)硅纳米管体系的形成能  $E_f$ , 定义 C/Ge 掺杂硅纳米管体系的形成能  $E_f$  为

$$E_f = E(X - \text{SiNT}) - E(\text{SiNT}) - E(X) + E(\text{Si}) \quad (5)$$

其中,  $E(\text{SiNT})$  为本征单壁扶手型(6, 6)硅纳米管体系的总能量,  $E(X - \text{SiNT})$  为 C/Ge ( $X = \text{C}, \text{Ge}$ )掺杂单壁扶手型(6, 6)硅纳米管体系的总能量,  $E(X)$  和  $E(\text{Si})$  分别为 C/Ge 和 Si 原子的化学势。如表 1 所示, 相对于 Ge 掺杂硅纳米管体系, C 掺杂硅纳米管体系的形成能更低, 表明 C 掺杂硅纳米管体系相对更加稳定。

### 2.2 电子结构

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和电子态密度图。如图 2 的能带结构图所示, 本征单壁扶手型(6, 6)硅纳米管属于直接带隙半导体, 其直接带隙的电子跃迁发生在  $2\pi/3a$  的 G 到 Z 的第一布里渊区倒格子空间中, 并且其最小禁带宽度为 0.415 eV, 与 Yang 等<sup>[13]</sup>报道的

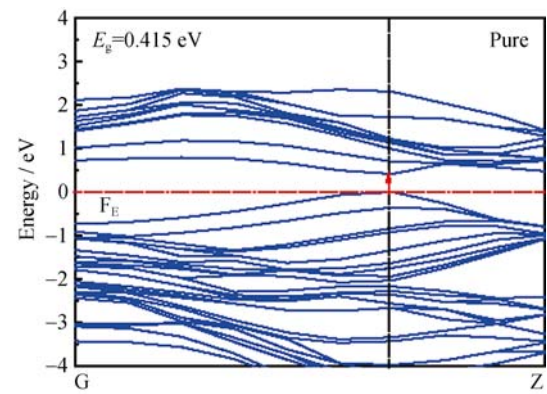


图 2 本征单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的能带结构图  
Fig.2 Band structure of pure (6, 6) single-walled armchair silicon nanotubes

实验结果 0.397 eV 符合得很好。如图 3 所示, 本征单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的下价带主要由 Si-3s 态电子构成, 中价带主要由 Si-3s 态电子和 Si-3p 态电子共同决定, 而其价带顶则主要由 Si-3p 态电子占据, 同时本征单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的导带底主要由 Si-3p 态决定。

为了分析 C/Ge 掺杂对单壁扶手型(6, 6)硅纳米管能带结构的影响, 图 4(a)和 4(b)分别给出了 C/Ge 掺杂单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的能带结构图。如图 4 所示, 经 C/Ge 掺杂的单壁扶手型(6, 6)硅纳米管仍为直接带隙的能带结构, 并且它们的直接带隙的电子跃迁仍发生在  $2\pi/3a$  的 G 到 Z 的第一布里渊

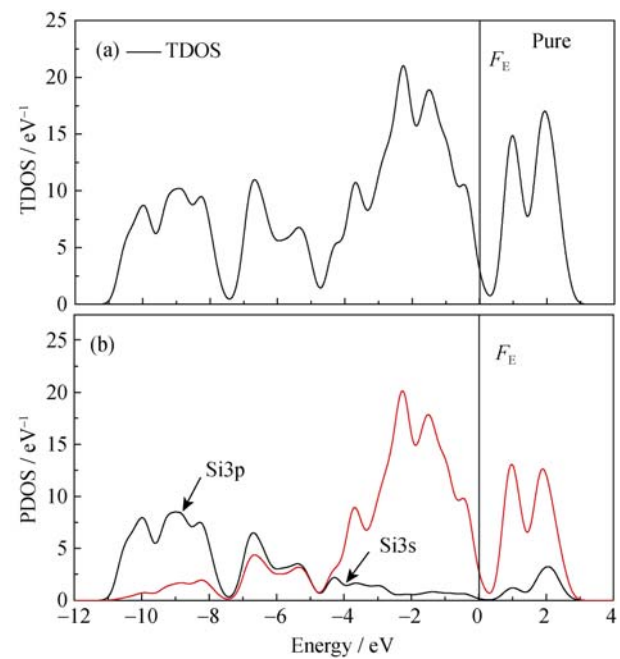


图 3 本征单壁硅纳米管的总态密度图(a)和分态密度图(b)  
Fig. 3 Total density of states (a) and part density of states (b) for pure single-walled armchair silicon nanotubes

表 1 C/Ge 掺杂单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的晶胞参数 Table1 Lattice parameters of C/Ge-doped (6, 6) single-walled armchair silicon nanotubes				
Model	(a=b)/nm	c/nm	$D_{\text{Si-Si}}/\text{nm}$	$E_f/\text{eV}$
Intrinsic	3.055	0.386	0.228	—
C-doped	2.948	0.376	0.226	-5.05
Ge-doped	3.099	0.388	0.231	-0.81

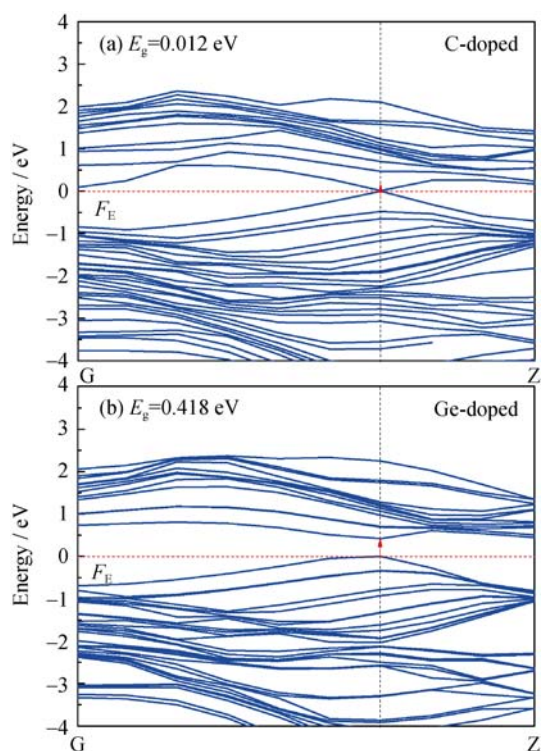


图4 C掺杂图(a)和Ge掺杂图(b)掺杂硅纳米管的能带结构图  
Fig. 4 Band structures of C-doped silicon nanotubes (a) and Ge-doped silicon nanotubes (b)

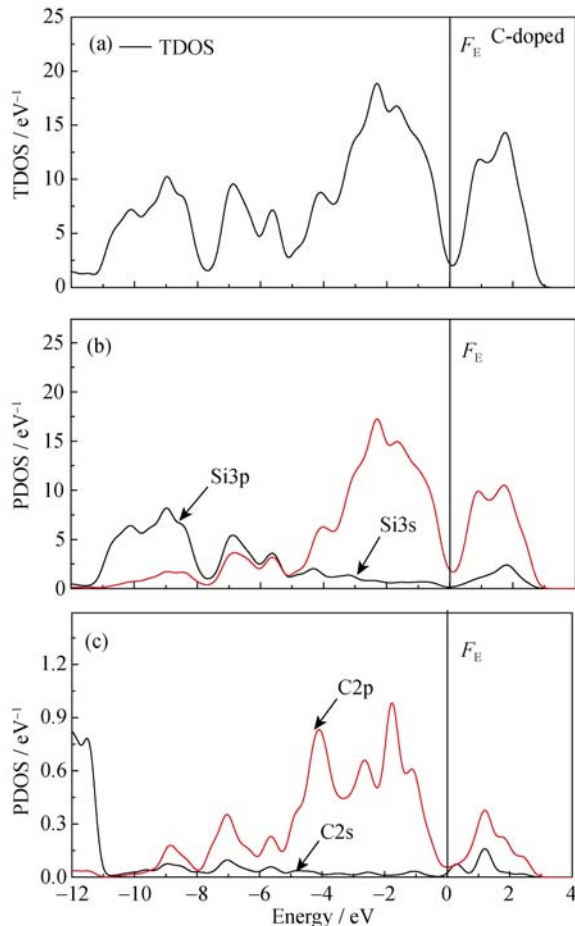


图5 C掺杂硅纳米管的总态密度图(a)和分态密度图(b, c)  
Fig. 5 Total density of states (a), part density of states (b, c) for C-doped silicon nanotubes

区倒格子空间中。对于C掺杂的单壁硅纳米管,其最小禁带宽度为0.012 eV(图4(a)),比本征单壁硅纳米管的禁带宽度略窄;对于Ge掺杂的单壁硅纳米管,其最小禁带宽度为0.418 eV(图4(b)),比本征单壁硅纳米管的禁带宽度略大,表明引入C/Ge杂质能够有效影响单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的能带结构。

为了分析C/Ge掺杂对单壁扶手型(6, 6)硅纳米管电子结构的影响,图5和图6分别给出了C掺杂和Ge掺杂单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的电子态密度图。如图5所示,经C掺杂的硅纳米管价带顶主要由Si-3p态电子和C-2p态电子构成,而其导带底则主要由Si-3p态电子和C-2p态电子共同决定。相对于本征硅纳米管,经C掺杂的硅纳米管总电子态密度峰值强度均有所减弱,说明引入C杂质能够有助于减弱电子间的局域性。同时经C掺杂的硅纳米管导带底电子向低能区方向偏移,而其价带顶电子则略向高能区方向移动,出现最小禁带宽度变窄的现象。如图6所示,经Ge掺杂的硅纳米管价带顶主要

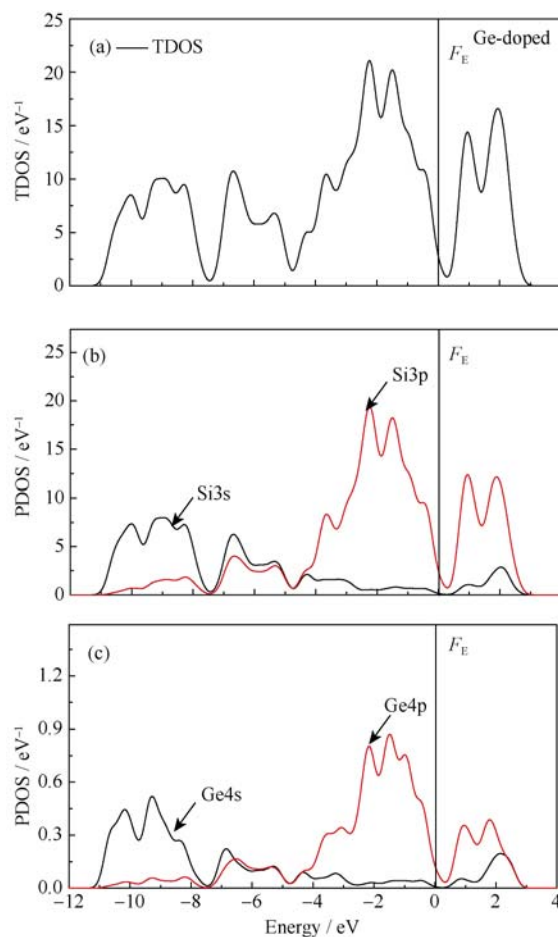


图6 Ge掺杂硅纳米管的总态密度图(a)和分态密度图(b, c)  
Fig. 6 Total density of states (a), part density of states (b, c) for Ge-doped silicon nanotubes



取决于 Si-3p 态电子和 Ge-4p 态电子, 而其导带底则主要由 Si-3p 态电子、Ge-4p 态电子占据。相对于本征硅纳米管, Ge 掺杂硅纳米管的导带底电子向高能区方向偏移, 而其价带顶电子则略向低能区方向移动, 出现最小禁带宽度增大的现象。

产生上述现象主要是由于硅纳米管的  $sp^3$  杂化电子相互作用构成了具有  $\pi$  型和  $\sigma$  型的成键以及  $\pi^*$  型和  $\sigma^*$  型的反键<sup>[28]</sup>, 成键向低能区方向偏移, 反键向高能带区方向移动, 它们构成了硅纳米管的电子能带结构。如图 5 和图 6 所示, C/Ge 掺杂硅纳米管的价带顶主要由 Si-3p 态电子、C-2p 态电子以及 Ge-4p 态电子相互作用构成的  $\pi$  型成键组成; 而硅纳米管导带底则主要由 Si-3p 态电子、C-2p 态电子以及 Ge-4p 态电子相互作用构成的  $\pi^*$  型反键组成。另外, 相对于 Si 原子而言, C 原子缺少 3s 态电子和 3p 态电子, 而 Ge 原子则具有 4s 态电子以及 4p 态电子。因此, 引入 C 杂质削弱了 Si-3p 态电子与 Si-3p 态电子之间相互作用构成的  $\pi$  型成键和  $\pi^*$  型反键, 而引入 Ge 杂质则增强了 Ge-4p 态电子与 Si-3p 态电子相互作用构成的  $\pi$  型成键和  $\pi^*$  型反键, 从而出现 C 掺杂硅纳米管的导带底电子向低能区方向偏移, 禁带宽度减小, 而 Ge 掺杂硅纳米管的导带底电子向高能区方向移动, 禁带宽度增大的现象。

为了进一步分析 C/Ge 掺杂对单壁扶手型(6, 6)硅纳米管电子结构影响, 图 7 给出了 C/Ge 掺杂前后硅纳米管的径向面电荷密度分布图。如图 7(a)所示, 由于量子限域效应的影响, 本征硅纳米管中所有 Si 原子与 Si 原子之间都以共价键连接, 同时所有 Si 原子周围的电荷密度分布均相同, 它们都以硅纳米管的轴向对称性分布。如图 7(b)所示, 由于 C 原子具有较强的电负性, C 掺杂硅纳米管轴向电荷密度的对称性分布发生了形变, 同时杂质 C 原子周围存在明显的电荷聚集, 呈现出深红色, 表明杂质 C 原子与周围 Si 原子之间的作用强于掺杂前 Si 原子与 Si 原子的作用, 从而使硅纳米管的禁带宽度减小, 而这都与 C 原子缺少 3p 态电子有关。如图 7(c)所示, Ge 掺杂硅纳米管轴向电荷密度的对称性分布也发生了形变, 并且杂质 Ge 原子周围存在微弱的电荷损失, 呈现出淡红色, 表明杂质 Ge 原子与周围 Si 原子之间的作用低于掺杂前 Si 原子与 Si 原子的作用, 从而导致硅纳米管的禁带宽度增大, 而这都与 Ge 原子的 4p 态电子相关。图 7 表明, C/Ge 杂质, 能够有效影响硅纳米管的径向面电荷分布, 从而影响硅纳米管的能带结构。

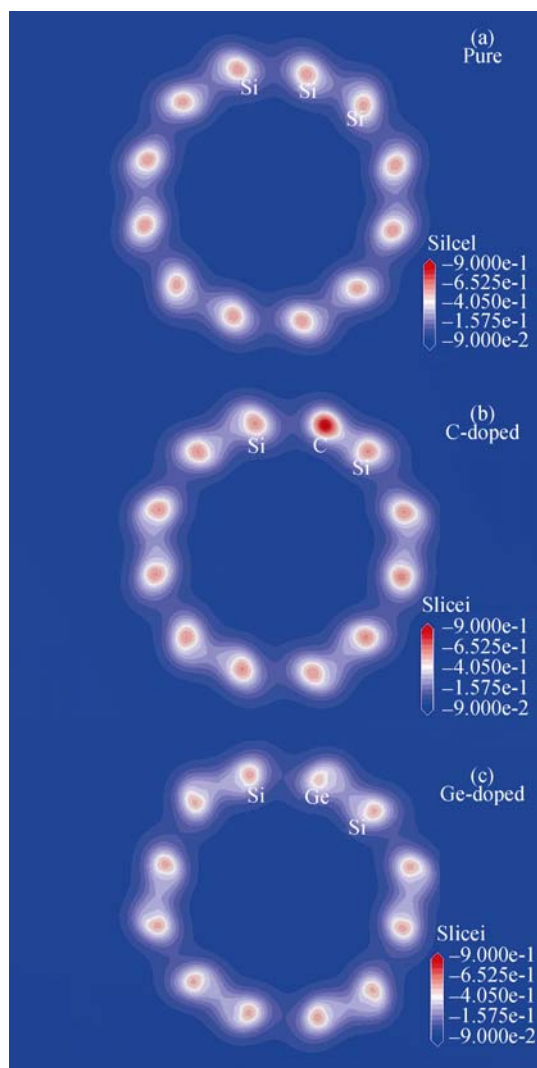


图 7 硅纳米管的径向面电荷密度分布图

Fig. 7 Radial charge density distribution of silicon nanotubes pure (a), C-doped (b) and Ge-doped (c)

## 2.3 介电与光电特性

为了分析 C/Ge 掺杂对单壁扶手型(6, 6)硅纳米管光电性质的影响, 图 8 和图 9 分别给出了 C/Ge 掺杂前后单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的复介电函数实部图、虚部图以及吸收光谱图。如图 8(a)硅纳米管的复介电函数实部图所示, 本征硅纳米管的静态介电常数为 3.35, 其复介电函数实部在 0.5 eV 附近出现峰值强度最大的介电吸收峰, 并且随着能量的增大, 其实部介电峰在 2.9 和 6.6 eV 附近依次出现峰值减弱的介电吸收峰。同时随着 C 和 Ge 杂质的引入, 硅纳米管的静态介电常数分别变为 3.66 和 3.30, 相对于本征硅纳米管, C 掺杂硅纳米管的静态介电常数有所增大, 而 Ge 掺杂硅纳米管的静态介电常数则有所减小。根据半导体材料的介电关系<sup>[29]</sup>  $\varepsilon(0) \approx 1 + (\hbar\omega'/E_g)^2$ , 其中  $\omega'$  为等离子频率,  $E_g$  为

半导体的禁带宽度, C 掺杂硅纳米管的禁带宽度会变小, 而 Ge 掺杂硅纳米管的禁带宽度则会有所增大, 而这一现象也在图 2 和图 4 的能带结构图中得以验证。如图 8(a)所示, 引入 C/Ge 杂质能够有效改变硅纳米管的静态介电常数, 从而影响硅纳米管的能带结构。

图 8(b)给出了 C/Ge 掺杂前后单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的复介电函数虚部图。本征硅纳米管的复介电函数虚部在 1.4 eV 附近出现一个尖锐的最大介电吸收峰, 这主要是由 Si-3p 态电子与 Si-3s 态电子之间的本征跃迁所产生。并且随着能量的增大, 本

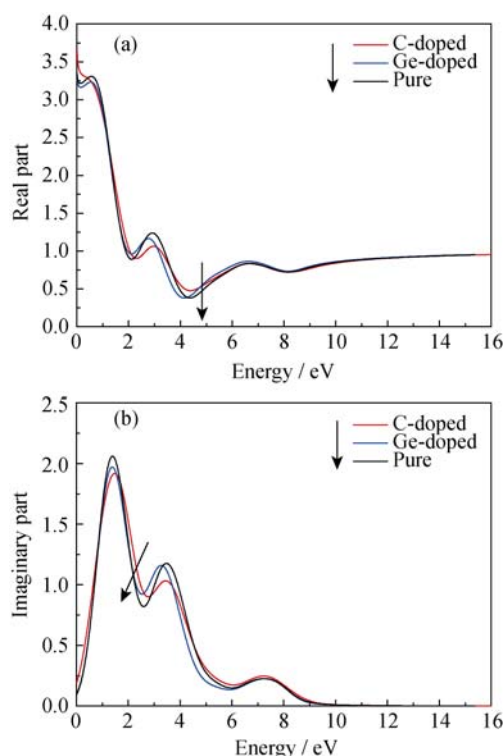


图 8 C/Ge 掺杂前后硅纳米管的复介电函数实部图(a)和虚部图(b)

Fig. 8 Real part (a) and imaginary part (b) of dielectric function for pure and C/Ge-doped silicon nanotubes

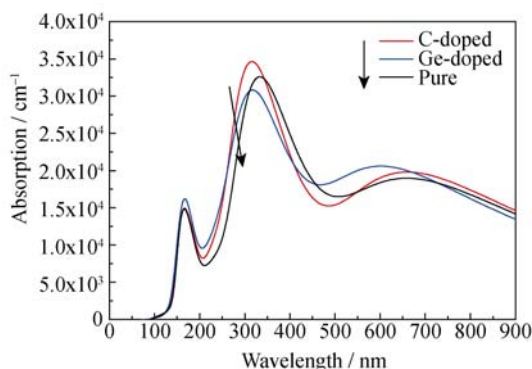


图 9 C/Ge 掺杂前后硅纳米管的吸收光谱图

Fig. 9 Absorption spectra of pure and C/Ge-doped silicon nanotubes

征硅纳米管的复介电函数虚部在 3.5 eV 以及 7.2 eV 附近分别出现峰值强度依次减弱的介电吸收峰, 而它们也与硅纳米管的  $sp^3$  杂化电子的跃迁相关。同时随着 C/Ge 杂质的引入, 使 C 掺杂硅纳米管的虚部介电峰吸收边在低能区向低能区方向偏移, 从而出现介电峰红移, 禁带宽度减小的现象; 而对于 Ge 掺杂的硅纳米管, 其虚部介电峰在低能区与本征硅纳米管的虚部介电峰大致重合并略有向高能区方向偏移的趋势, 从而出现介电峰蓝移, 禁带宽度略有增大的现象。如图 8(b)所示, C/Ge 杂质的引入, 能够有效影响硅纳米管的复介电函数虚部。

图 9 给出了 C/Ge 掺杂前后单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的吸收光谱图。本征硅纳米管的吸收光谱在 100~200 nm 的远紫外光波段、200~400 nm 的近紫外光波段、400~900 nm 的红外和可见光波段均出现强烈的光吸收峰, 并且其光吸收系数均在  $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  以上, 表明单壁扶手型(6, 6)硅纳米管具有良好的红外、紫外和可见光吸收特性。相对于本征硅纳米管的吸收光谱, 经 C 掺杂的硅纳米管光吸收边出现红移, 这与图 4(a)中 C 掺杂硅纳米管禁带宽度减小的现象相一致, 同时其光吸收带宽有所增大, 光吸收峰峰值强度在紫外、红外以及可见光波段均有所增强, 表明引入 C 杂质能够有效提高硅纳米管的光吸收特性。而对于 Ge 掺杂的硅纳米管, 其光吸收边出现蓝移, 这也与图 4(b)中 Ge 掺杂硅纳米管禁带宽度增大的现象相一致, 同时其光吸收峰峰值强度在远紫外和可见光波段均明显增强, 而在红外光波段则略有减弱, 表明引入 Ge 杂质能够有效提高硅纳米管在远紫外和可见光波段的光吸收特性。如图 9 所示, 引入 C/Ge 杂质能够有效影响硅纳米管在红外、紫外以及可见光波段的光吸收特性, 提高硅纳米管在紫外和可见光波段的光电性能, 可作为紫外探测器和太阳能电池的优良替代材料。

### 3 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 结合广义梯度近似, 对 C/Ge 掺杂单壁扶手型(6, 6)硅纳米管的能带结构、电子态密度、面电荷密度以及光电性质进行了研究, 结果发现:

1) 本征单壁扶手型(6, 6)硅纳米管属于直接带隙半导体, 禁带宽度为 0.415 eV; 同时本征硅纳米管的价带顶主要由 Si-3p 态电子构成, 而其导带底则主要由 Si-3p 态电子决定。

2) C/Ge 掺杂单壁扶手型(6, 6)硅纳米管均仍为直接带隙半导体, 其中 C 掺杂与 Ge 掺杂硅纳米管

的最小禁带宽度分别为 0.012 eV 和 0.418 eV; 同时 C 掺杂硅纳米管体系相对更加稳定。

3) 本征单壁扶手型(6, 6)硅纳米管在红外光波段, 紫外以及可见光波段均具有良好的光吸收特性; 同时引入 C/Ge 杂质增强了硅纳米管在紫外和可见光波段的光吸收特性, 提高了硅纳米管的光电性能。

## 参考文献:

- [1] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, **354**(1): 56–58.
- [2] HAMADA N, SAWADA S, OSHIYAMA A. New one-dimensional conductors-graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**(10): 1579–1581.
- [3] ZHANG L H, JIA Y, WANG S S, *et al.* Carbon nanotube and CdSe nanobelt Schottky junction solar cells. *Nano Lett.*, 2010, **10**: 3583–3589.
- [4] MENON M, RICHTER E, ANDRIOTIS A N. Structure and stability of SiC nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**(11): 115322–1–4.
- [5] ZHANG R Q, LEE H L, LI W K, *et al.* Investigation of possible structures of silicon nanotubes via density-functional tight-binding molecular dynamics simulations and *ab Initio* calculations. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 8605–8612.
- [6] ZHAO M W, ZHANG R Q, XIA Y Y, *et al.* Structural characterization of fully coordinated ultrathin silica nanotubes by first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(19): 195412–1–5.
- [7] CHEN H L, RAY A K. Molecular hydrogen and oxygen interactions with armchair Si nanotubes. *Eur. Phys. J. B*, 2013, **86**: 293–1–11.
- [8] HAHM J I, LIEBER C M. Direct ultrasensitive electrical detection of DNA and DNA sequence variations using nanowire nanosensors. *Nano Lett.*, 2004, **4**(1): 51–54.
- [9] NI M, LUO G F, LU J, *et al.* First-principles study of hydrogen-passivated single-crystalline silicon nanotubes: electronic and optical properties. *Nanotechnology*, 2007, **18**: 505707–1–7.
- [10] LIU M X, HU T, WANG X W, *et al.* Functionalization of semi-terminated silica nanotubes. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2013, **28**(3): 425–428.
- [11] TAGHINEJAD M, TAGHINEJAD H, ABDOLAHAD M, *et al.* A nickel-gold bilayer catalyst engineering technique for self-assembled growth of highly ordered silicon nanotubes (SiNT). *Nano Lett.*, 2013, **13**(3): 889–897.
- [12] DURGUN E, TONGAY S, CIRACI S. Silicon and III-V compound nanotubes: structural and electronic properties. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(7): 075420–1–10.
- [13] YANG X B, NI J. Electronic properties of single-walled silicon nanotubes compared to carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(19): 195426–1–5.
- [14] FEDOROV D V, GRADHAND M, OSTANIN S, *et al.* Impact of electron-impurity scattering on the spin relaxation time in graphene: a first-principles study. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**(15): 156602–1–4.
- [15] BIAN R, ZHAO J X, FU H G. Silicon-doping in carbon nanotubes: formation energies, electronic structures, and chemical reactivity. *J. Mol. Model.*, 2013, **19**: 1667–1675.
- [16] WANAGURU P, RAY A K. An *ab initio* study of the interaction of a single Li atom with single-walled SiGe (6, 6) nanotubes and consequences of Jahn-Teller effect. *J. Nanopart. Res.*, 2014, **16**: 2318–1–17.
- [17] REN L R, GOU L, WARK M, *et al.* Self-integration of aligned cobalt nanoparticles into silica nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(21): 212503–1–3.
- [18] RENON M, ANDRIOTIS A N, FROUDAKIS G. Structure and stability of Ni-encapsulated Si nanotube. *Nano Lett.*, 2002, **2**(4): 301–304.
- [19] HEVER A, BERNSTEIN J, HOD O. Fluorination effects on the structural stability and electronic properties of  $sp^3$ -type silicon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**: 14684–14691.
- [20] YANG J E, JIN C B, KIM C J, *et al.* Band-gap modulation in single-crystalline  $Si_{1-x}Ge_x$  nanowires. *Nano Lett.*, 2006, **6**(12): 2679–2684.
- [21] ZHANG Z Y, GUO W. Strain-modulated half-metallic properties of carbon-doped silicon nanowires with single surface dangling bonds. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**: 893–900.
- [22] BAI X, WEI J Q, JIA Y, *et al.* The influence of gas absorption on the efficiency of carbon nanotube/Si solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**(14): 143105–1–4.
- [23] YU Z Q, XU Z M, WU X H. Electronic structure and optical properties of  $Mg_xZn_{1-x}S$  bulk crystal using first-principles calculations. *Chin. Phys. B*, 2014, **23**(10): 107102–1–6.
- [24] ZHANG C H, YU Z Q, LIAO H H. Electronic structure and photoelectric properties of Te-doped single-layer  $MoS_2$ . *Chin. J. Lumin.*, 2014, **35**(7): 785–790.
- [25] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18): 3865–3868.
- [26] 沈学础. 半导体光谱和光学性质. 北京: 科学出版社, 1992: 76–85.
- [27] YU Z Q. Electronic structure and photoelectric properties of  $OsSi_2$  epitaxially grown on a Si(111) substrate. *Acta Phys. Sin.*, 2012, **61**(21): 217102–1–8.
- [28] FAGAN S B, MOTA R, BAIERLE R J, *et al.* Stability investigation and thermal behavior of a hypothetical silicon nanotube. *Journal of Molecular Structure*, 2001, **539**: 101–106.
- [29] PENN D R. Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Phys. Rev.*, 1962, **128**(5): 2093–2097.