

扶手椅型单壁碳纳米管中的 B/N 对共掺杂*

徐 慧 肖 金 欧阳方平[†]

(中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083)

(2009 年 8 月 4 日收到; 2009 年 11 月 19 日收到修改稿)

利用第一性原理电子结构计算方法, 研究了扶手椅型单壁碳纳米管 (SWCNT) 的 B/N 对掺杂效应. 研究发现, 对于扶手椅型 SWCNT 两个不同的掺杂位点, B/N 对更容易发生在与管轴线成 30° 角的 P_1 位点上. B/N 对的掺杂使得金属性 SWCNT 能隙打开, 且能隙随着 B/N 对轴向掺杂浓度的升高而逐渐增大. 同时, 还发现两 B/N 对掺杂后 SWCNT 的电子结构敏感地依赖于 B/N 对在圆周上的相对位置, 能隙随着 B/N 对相对距离的增大而增大. 这归结于 B/N 对的掺入影响了原有的电荷分布, 这种影响是局部的, B/N 对相对距离的增大使得 B/N 对总的的影响区域也增大. 这些研究结果有助于获得纯净的半导体, 并能对其电子结构进行有效的控制.

关键词: 单壁碳纳米管, B/N 对掺杂, 电子结构, 第一性原理

PACC: 7125X, 7155, 7125, 7115M

1. 引 言

碳纳米管自从上个世纪 90 年代被发现^[1]以来, 由于其特殊的结构和独特的电子性质而备受人们的关注^[2, 3]. 碳纳米管的电学性质依赖于其手性结构, 但在制备过程中很难控制其手性的生长, 使得金属性和半导体性共同存在, 从而影响其在各方面的应用. 为获得单一性质的半导体, 人们通过用物理和化学的方法对碳纳米管进行修饰与改性^[4-9].

通过原子掺杂来修饰碳纳米管^[8-14]是研究最广泛的方向之一. 由于 B, C 和 N 元素处在元素周期表的同一周期且彼此相邻, B, N 原子与 C 原子在物理、化学性质等方面接近, 因而 B, N 在碳纳米管中的掺杂引起了人们的极大兴趣并进行了大量的理论研究^[10-13]和实验研究^[14-17]. 由于 B 原子少一个电子被认为是 p 型掺杂, N 原子多一个电子被认为是 n 型掺杂. 单独的 B 或 N 掺杂往往表现为金属行为^[16, 17]. 理论研究发现, 单独的 B(N) 掺杂会使费米能级降低(升高), 但较难实现金属性碳纳米管的金属性到半导体性的转变^[10]. B 和 N 在碳纳米管中的掺杂趋向于形成 B—N 键, 构成 B/N 对. 最近, Xu 等^[14]在实验上成功地制备出 B/N 对在碳纳米管中

的掺杂. 这种掺杂方式避免了新的载流子引入, 同时得到了纯粹的半导体性碳纳米管, 这种方法为半导体性碳纳米管的修饰与制备提供了新的方向. 本文旨在理论上研究 B/N 对掺杂对金属性碳纳米管电子结构的影响. B/N 对的共掺杂是实现金属性碳纳米管到半导体性碳纳米管的有效途径.

2. 模型与方法

本文用 B/N 对在单壁碳纳米管 (SWCNT) (8, 8) 里的掺杂 (图 1(a)) 为研究模型, 采用的超原胞大小为 $2.5 \text{ nm} \times 2.5 \text{ nm} \times 0.9845 \text{ nm}$. 几何结构优化和电子结构的计算是采用基于密度泛函理论平面波赝势方法的 VASP 软件包完成的, 在处理交换相关势能时采用的是广义梯度近似中由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的 PBE 交换关联函数^[18, 19]. 在进行结构优化和电子结构的计算中, 布里渊区积分通过 Monkhost-Pack 方法自动产生, 用 $1 \times 1 \times 11$ 的 k 点抽样对应简约布里渊区. 收敛判据设为每个原子受力小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$, 能量变化小于 0.0001 eV . 为了避免碳管彼此之间的相互作用, 真空层取为 1.5 nm .

* 国家自然科学基金 (批准号: 50504017)、湖南省自然科学基金 (批准号: 07JJ3102) 和中南大学理科发展基金 (批准号: 08SDF02, 09SDF09) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: oyfp04@mails.tsinghua.edu.cn

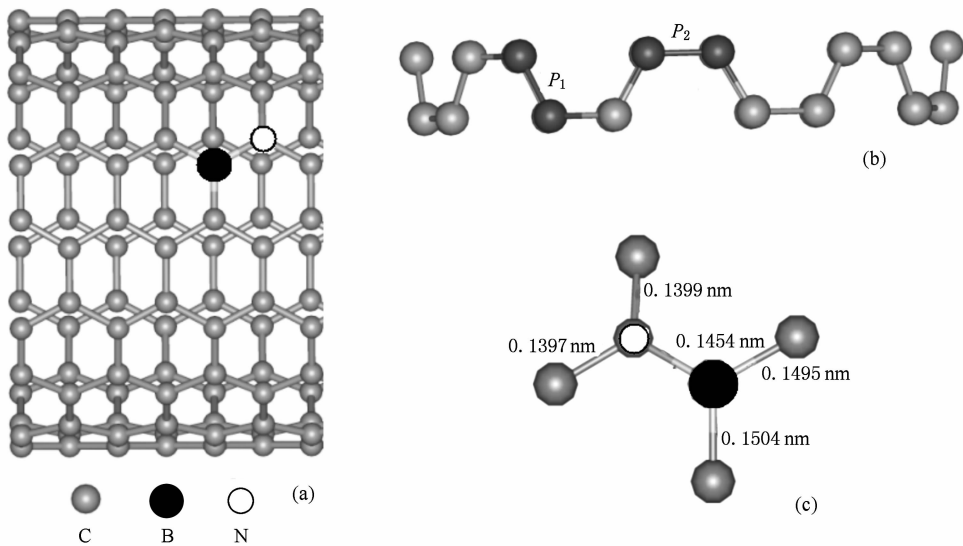


图1 理论计算模型 (a)B/N对掺杂的SWCNT(8,8), (b)B/N对掺杂的 P_1 和 P_2 两种位点, (c)结构优化后B/N对在 P_1 位点的几何结构

3. 结果及讨论

3.1. 掺杂位点

在扶手椅型SWCNT中有以下两种不同的C键位点:与管轴线成 30° 的 P_1 位点和与管轴线垂直的 P_2 位点,如图1(b)所示.图1(c)给出了结构优化后的 P_1 位点B/N对掺杂几何结构,B—N键长为0.1454 nm, C—B键长为0.1495和0.1504 nm, C—N键长为0.1397和0.1399 nm.通过能量计算发现,B/N对掺杂在 P_1 位点的能量为 -292.336 eV,低于在 P_2 位点的 -290.920 eV.经过结构优化后发现, P_1 位点C—C键长为0.1424 nm,比 P_2 位点C—C键长0.1418 nm要略长一点.因而我们得出由于 P_1 位点上C—C键比 P_2 位点上的C—C键要弱,使得B/N对的掺杂趋向于发生在 P_1 位点.在下面的研究中我们取 P_1 位点为B/N对的掺杂位点.

3.2. B/N对掺杂及轴向浓度对电子结构的影响

我们定义 $C_{B/N}$ 为轴向掺杂浓度, d 为B/N对的轴向距离,则

$$C_{B/N} = d^{-1}. \quad (1)$$

图2给出了不同的轴向掺杂浓度下的能带图及能隙大小,将费米能级作为能量零点.图2(a)为未掺

杂的SWCNT(8,8)的能带图,图2(b),(c),(d)分别是轴向掺杂浓度为 $1.016, 2.033, 4.066 \text{ nm}^{-1}$ 的能带图及能隙.未掺杂的SWCNT(8,8)表现为金属性,其导带和价带在狄拉克点重叠.当B/N对掺杂后,在导带和价带之间会出现能隙,由金属性转变为半导体性,与以前的研究工作结果^[14]相符合.图2(a)和(d)的超原胞大小相同,比较能带图可以发现,B/N对掺杂后费米能级没有明显移动(图2(a)中费米能级为 -2.051 eV,图2(d)中费米能级为 -2.050 eV).布里渊区的 Γ 点导带与价带之间的间隙变化不大(图2(a)中为 3.757 eV,图2(d)中为 3.808 eV),但在 X 点由图2(a)中的 3.818 eV急剧减小为图2(d)中的 1.324 eV.B/N对掺杂后,费米能附近原来简并的能带都劈裂开了.随着轴向掺杂浓度由 1.02 nm^{-1} 增大到 4.07 nm^{-1} ,能隙也从 0.101 eV随之增大至 0.281 eV.由此可见,B/N对的掺入破坏了碳管原有的对称性,从而使得能隙打开,随着浓度的增大、对称性降低,能隙也随之增大.

3.3. 两个B/N对在圆周方向上的相对位置与电子结构的关系

我们具体研究了两个B/N对在圆周方向上的相对位置与能隙之间的关系,其掺杂浓度(即掺杂原子数与总原子数之比)为 3.125% .两个B/N对在位点的选择上可以分为B/N对在同一个圆周上(图

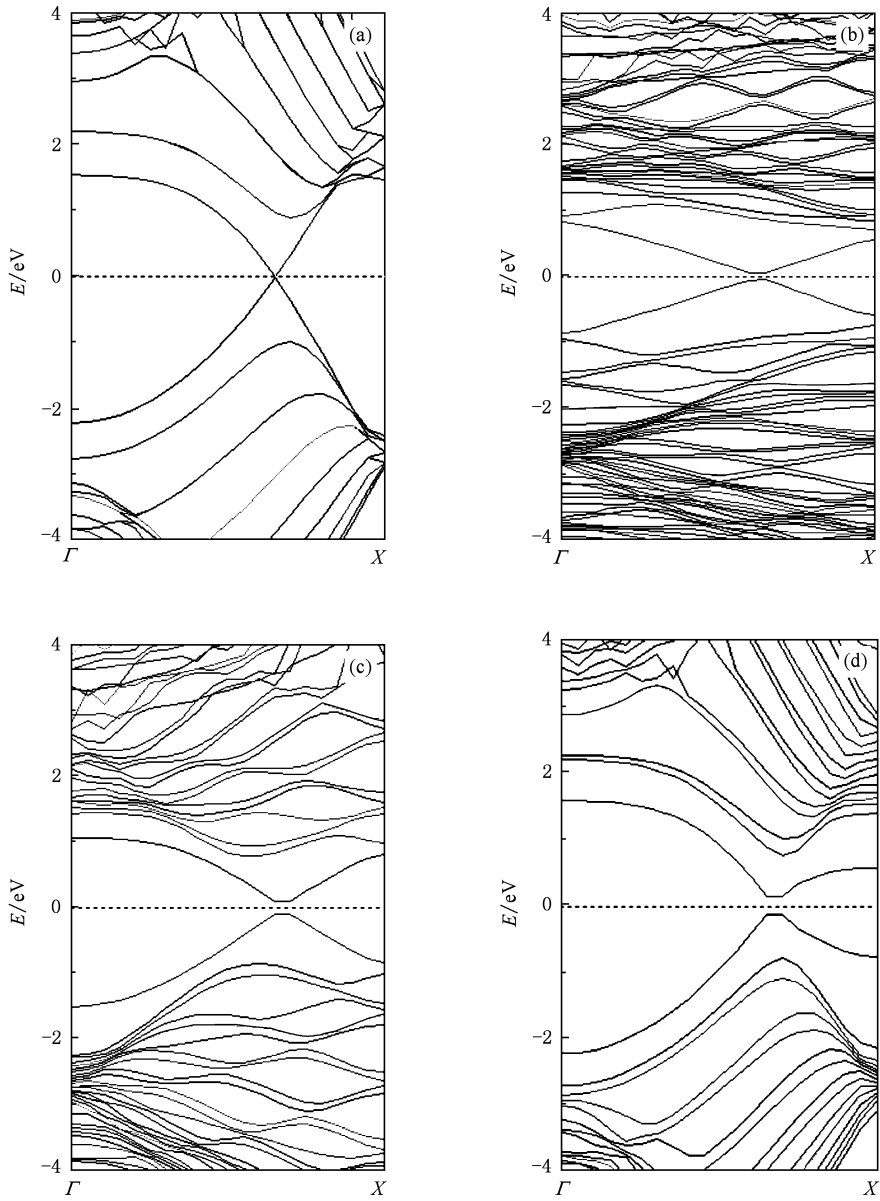


图2 不同轴向浓度的B/N对掺杂后的能带图 (a)未掺杂的SWCNT, 能隙为0 eV; (b)轴向掺杂浓度为 1.016 nm^{-1} , 能隙为0.101 eV; (c)轴向掺杂浓度为 2.033 nm^{-1} , 能隙为0.193 eV; (d)轴向掺杂浓度为 4.066 nm^{-1} , 能隙为0.281 eV

3(a))和在不同的圆周上(图3(b))两类. 我们主要考虑了两个B/N对在同一圆周上和相邻圆周上. 两个B/N对的相对位置用圆心角 θ 来表示, 见图3(c). 表1列出了两个B/N对掺杂后体系的总能, 由此可以看到 $\theta = 0^\circ$ 时总能最低, 比其他情况下

的总能要低0.863—0.963 eV. 从其构型来看, $\theta = 0^\circ$ 时B/N对彼此相邻形成三个B—N键, 这进一步说明B, N原子趋向于形成B—N键. 当B/N对彼此不相邻时, 体系的总能基本不会随B/N对的位置不同而变化.

表1 两个B/N对掺杂后体系的总能(单位为eV)

$\theta/(\circ)$	0	45	90	135	180
在同一圆周上	—	-1169.151	-1169.052	-1169.054	-1169.051
在相邻圆周上	-1170.014	-1169.060	-1169.053	-1169.055	-1169.051

图 3(d) 给出了能隙与 θ 的关系, 我们用 $E_{gs\theta}$ 表示两个 B/N 对处于同一圆周上且圆心角为 θ 时的能隙, $E_{gd\theta}$ 表示两个 B/N 对处于相邻圆周上且圆心角为 θ 时的能隙. 随着 θ 角的增大, $E_{gs\theta}$ 和 $E_{gd\theta}$ 都随之单调增大, 且增大的幅度逐渐减小. 能隙的最小值为 $E_{gd0} = 0.097$ eV, 最大值为 $E_{gs180} = E_{gd180} = 0.159$

eV, 两者相差 0.062 eV. 当 $\theta > 90^\circ$ 时, $E_{gs\theta}$ 与 $E_{gd\theta}$ 基本相等. 用 $D(\theta)$ 来表示两对 B/N 对之间的空间距离, 通过几何关系得到

$$D(\theta) = \sqrt{(2R\sin(\theta/2))^2 + d^2}, \quad (2)$$

其中 R 为碳纳米管的半径, $R = 0.5249$ nm; d 为 B/N 对的轴向距离, 当 B/N 对处在同一圆周上 $d = 0$, 处

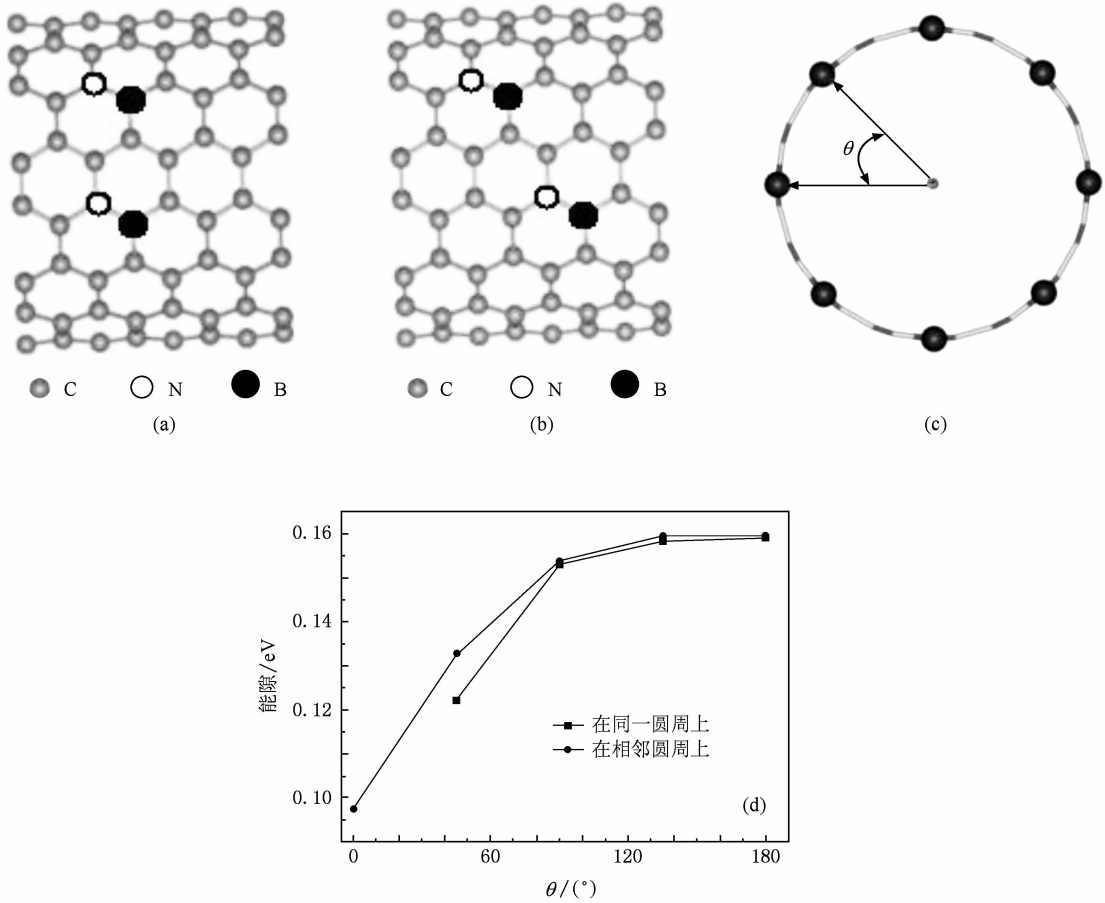


图 3 两个 B/N 对的相对位置及能隙与 θ 的关系 (a) 两个 B/N 对处在同一个圆周上; (b) 两个 B/N 对处在相邻圆周上; (c) 两个 B/N 对的相对位置, θ 为在垂直于碳管轴线平面上的投影所对应的圆心角; (d) 能隙与 θ 角的关系

在相邻圆周上 $d = 2.466$ nm. 当 $\theta \geq 90^\circ$ 时,

$\frac{2R\sin(\theta/2)}{\sqrt{(2R\sin(\theta/2))^2 + d^2}} \approx 1$, 可认为 B/N 对处在同一

圆周上和相邻圆周上的空间距离相等. 从总能和电子结构上看, 在 $\theta \geq 90^\circ$ 时 B/N 对在同一圆周上和相邻圆周上对整个体系的影响是等同的.

我们进一步分析了两个 B/N 对在相邻圆周上的电荷转移情况. 图 4 给出了电子自洽与非自洽的差分电荷图, 发现 N 原子周围的电荷转移到了 B, N 之间. 由于 N 原子与 B 原子周围的电荷转移使得局部区域正负电荷中心不重合而产生一个由 B 原子

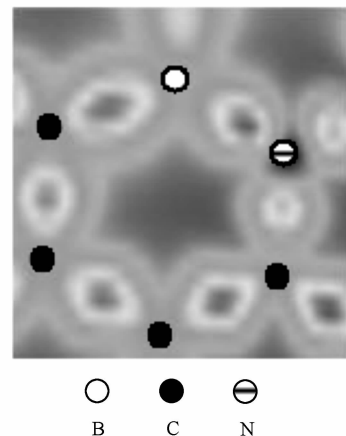


图 4 B, N 掺杂后电子自洽与非自洽的差分电荷密度分布

指向 N 原子的电偶极矩. 这个电偶极矩的存在打破了碳纳米管中原有的电荷分布, 从而使得能隙打开. 两 B/N 对的掺入由于其相对位置的不同所影响的范围也有差异. 图 5 给出了两个 B/N 对掺入在相

邻圆周上的差分电荷图, 其差分电荷为掺杂后碳纳米管的电荷分布减去 B/N 的电荷分布与碳纳米管的电荷分布之和. 从图 4(c) — (g) 和 (h) — (l) 可以看出, 在等势值为 $0.008e\text{\AA}^{-3}$ 和 $-0.008e\text{\AA}^{-3}$ 下等势

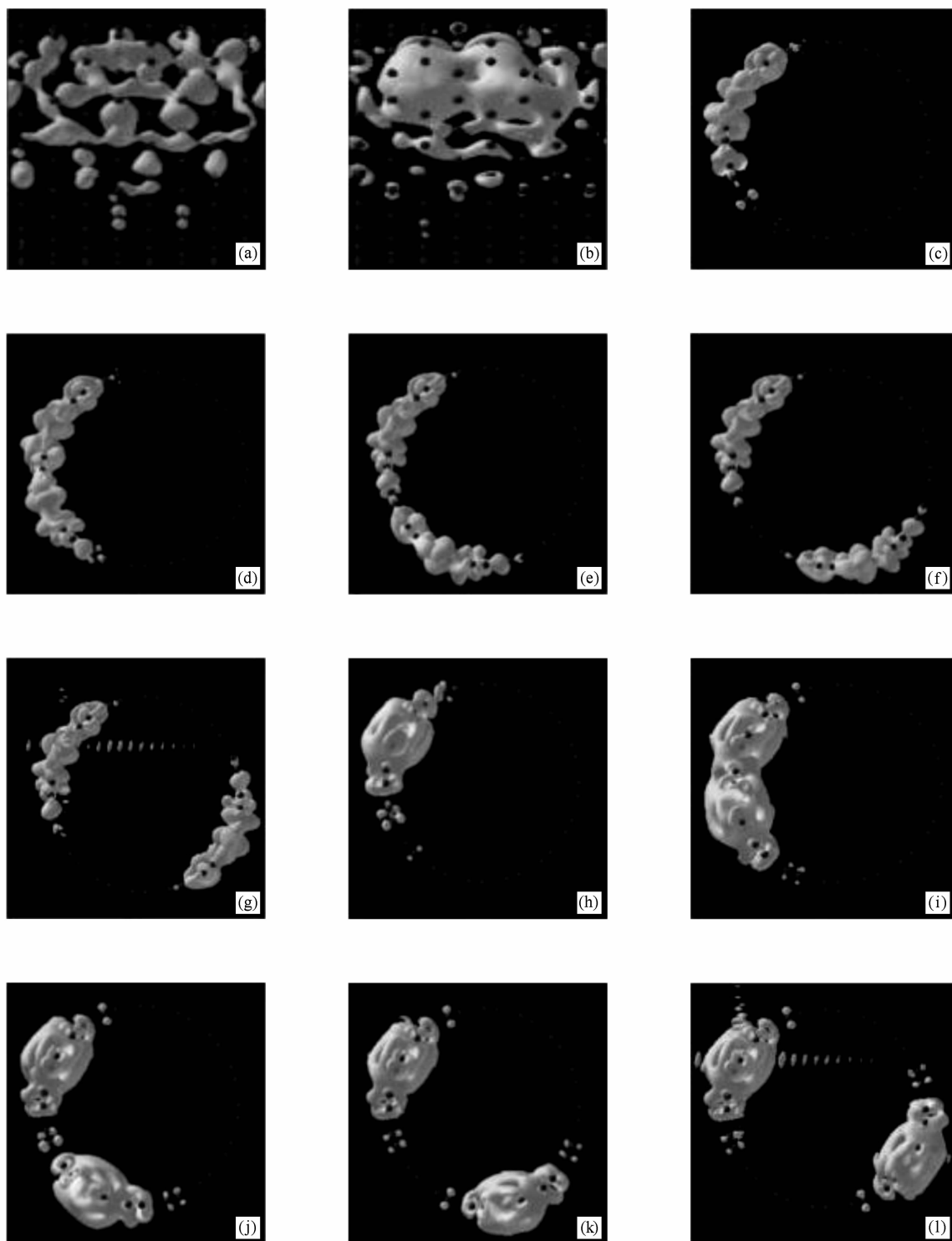


图 5 两个 B/N 对在相邻圆周上的差分电荷等势面 (a) θ 为 0° , 等势值为 $0.008e\text{\AA}^{-3}$ 的差分电荷等势面; (b) θ 为 0° , 等势值为 $-0.008e\text{\AA}^{-3}$ 的差分电荷等势面; (c) — (g) 等势值为 $0.008e\text{\AA}^{-3}$, θ 依次为 $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ 和 180° 的差分电荷等势面; (h) — (l) 等势值为 $-0.008e\text{\AA}^{-3}$, θ 依次为 $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ 和 180° 的差分电荷等势面

面所覆盖的范围随 θ 角的增大而增大. 这个趋势与能隙随 θ 角的变化相符. 当等势值为 $0.008e\text{\AA}^{-3}$ 和 $-0.008e\text{\AA}^{-3}$ 时, $\theta = 135^\circ, 180^\circ$ 的等势面覆盖的面积基本等同, 而能隙也相等.

有别于 B(或 N) 原子的单独掺入, B/N 对的掺入可认为是引入了电偶极子, 由于存在偶极矩使得体系的电子结构改变而出现由金属性到半导体性的转变. 两个 B/N 对在扶手椅型 SWCNT 中的掺杂, 其能隙随 θ 角的增大而增大, 这与 B/N 对在圆周方向上对体系电荷分布的影响是具有一定的局域性相关.

3.4. B/N 链相对位置对电子结构的影响

由于 B 与 N 原子趋向于彼此相邻, B/N 共掺杂时可能在碳纳米管中形成如图 6(a) 所示的 B/N 链. 我们研究了两条 B/N 链相对位置对其电子结构的影响. 图 6 给出了两条 B/N 链的相对位置及能隙与 θ 之间的关系. 图 6(b) 和 (c) 分别为 B/N 链在 SWCNT(8,8) 中和在 SWCNT(16,16) 中掺杂, 能隙与 θ 之间的关系. 从研究结果可以看出, 随着 θ 角的增大能隙逐渐增大, 且增大的幅度逐渐减小, 这与 B/N 对掺杂情形相似.

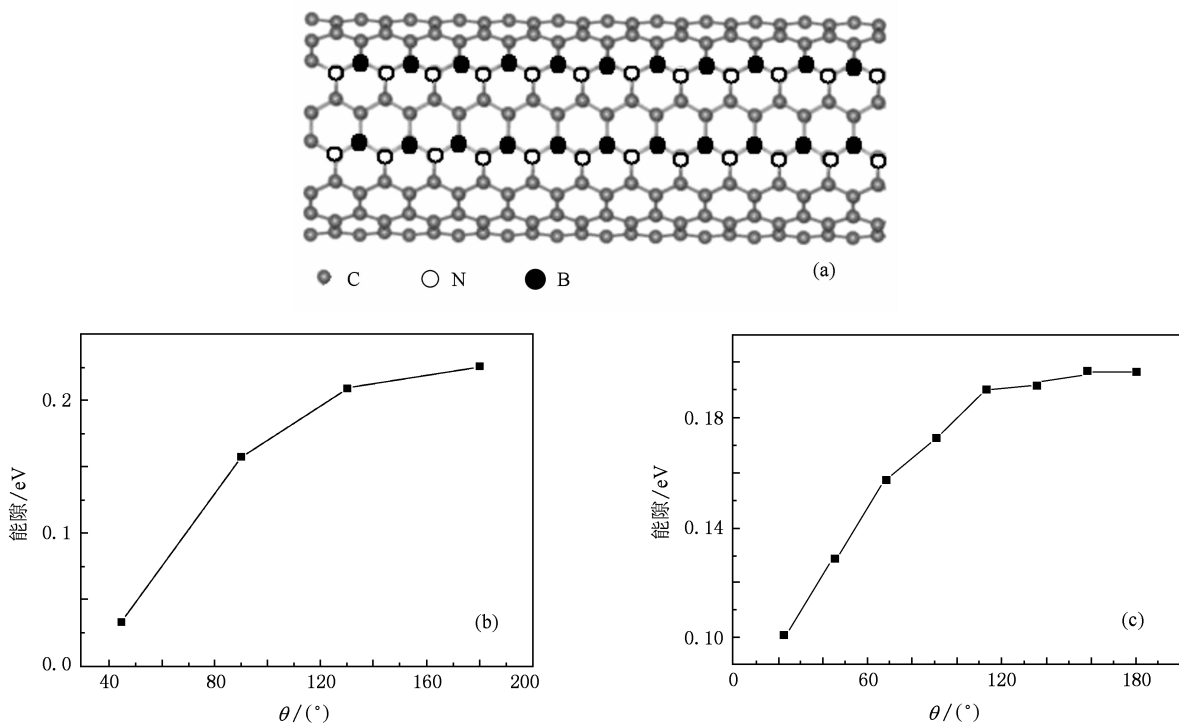


图 6 两条 B/N 链在 SWCNT 中掺杂的相对位置及能隙与 θ 的关系 (a) 两条 B/N 链在 SWCNT 中掺杂的模型; (b) 两条 B/N 链在 SWCNT(8,8) 中掺杂, 能隙与 θ 之间的关系; (c) 两条 B/N 链在 SWCNT(16,16) 中掺杂, 能隙与 θ 之间的关系

4. 结 论

利用第一性原理的电子结构计算方法, 研究了 B/N 对在扶手椅型 SWCNT 中的掺杂效应. 得到了以下结论: B/N 对掺杂更容易发生在 SWCNT 中的 P_1 位点, 即与管轴成 30° 角的 C 键位点; B/N 对掺杂后, 由于 B/N 对影响了电荷的分布, 改变了扶手椅型 SWCNT 中原有的对称性, 使得扶手椅型

SWCNT 从金属性变成了半导体性, 并且能隙随着掺杂的轴向浓度的增大而增大; B/N 对对电荷转移的影响有一定的局域性, 使得电子结构敏感地依赖于 B/N 对之间的相对位置, 当 B/N 对之间的距离增大时能隙也随之增大, 因而可以通过控制掺杂相对位置来实现能隙的调节.

感谢清华大学物理系林峰博士对本文工作的有益讨论和帮助.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Saito R, Sato K, Oyama Y, Jiang J, Samsonidze G G, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 1
- [3] Meng L J, Fu C L, Lu Q H 2009 *Prog. Nat. Sci.* **19** 801
- [4] Zhang B X, Yang C, Feng Y F, Yu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4066 (in Chinese) [张变霞、杨春、冯玉芳、余毅 2009 物理学报 **58** 4066]
- [5] Yang P F, Hu J M, Ten B T, Wu F M, Jian S Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3331 (in Chinese) [杨培芳、胡娟梅、滕波涛、吴锋明、蒋仕宇 2009 物理学报 **58** 3331]
- [6] Zhang G Y, Qi P F, Wang X R, Lu Y R, Li X L, Ryan T, Sarunya B, David M, Zhang L, Dai H J 2006 *Science* **314** 974
- [7] Chen G D, Wang L D, Zhang J Q, Cao D C, An B, Ding F C, Liang J K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7164 (in Chinese) [陈国栋、王六定、张教强、曹得财、安博、丁富才、梁锦奎 2008 物理学报 **57** 7164]
- [8] Chen Z H, Du X, Du M H, Rancken C D, Cheng H P, Andrew G R 2003 *Nano Lett.* **3** 1245
- [9] Hong S K, Sukmin J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 233411
- [10] Buonocore F 2007 *Philos. Mag. Lett.* **87** 1097
- [11] Maeda Y, Kimura S, Kanda M, Hirashima Y, Hasegawa T, Wakahara T, Lian Y F, Nakahodo T, Tsuchiya T, Akasaka T, Lu J, Zhang X W, Gao Z X, Yu Y P, Nagase S, Kazaoui S, Minami N, Shimizu T, Tokumoto H, Saito R 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 10287
- [12] Qiao L, Wang C, Qu C Q, Zeng Y, Yu S S, Hu X Y, Zheng W T, Jiang L Q 2009 *Diam. Relat. Mater.* **18** 657
- [13] Wang K P, Shi C S, Zhao N Q, Du X W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7833 (in Chinese) [王昆鹏、师春生、赵乃勤、杜希文 2008 物理学报 **57** 7833]
- [14] Xu Z, Lu W G, Wang W L, Gu C Z, Liu K H, Bai X D, Wang E G, Dai H J 2008 *Adv. Mater.* **20** 3615
- [15] Redlich P, Loeffler J, Ajayan P M, Bill J, Aldinger F, Rühle M 1996 *Chem. Phys. Lett.* **260** 465
- [16] Terrones M, Ajayan M, Banhart F, Blase X, Carroll D L, Charlier J C, Czerw R, Foley B, Grobert N, Kamalakaran R, Redlich P K, Rühle M, Seeger T, Terrones H 2002 *Appl. Phys. A* **74** 355
- [17] Hsu W K, Chu S Y, Munoz-Picone E, Boldu J L, Firth S, Franchi P, Roberts B P, Schilder A, Terrones H, Grobert N, Zhu Y Q, Terrones M, McHenry M E, Kroto H W, Walton D R M 2000 *Chem. Phys. Lett.* **323** 572
- [18] John P P, Kieron B, Matthias E 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 891

Boron/nitrogen pairs doping in armchair single-walled carbon nanotubes^{*}

Xu Hui Xiao Jin Ouyang Fang-Ping[†]

(School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 4 August 2009; revised manuscript received 19 November 2009)

Abstract

By performing first principles electronic structure calculations, we have revealed the effect of boron/nitrogen pairs doping in armchair single-walled carbon nanotubes (SWCNT). It is shown that for two kinds of sites in the armchair SWCNT, the doping of B/N pairs can more easily happen on the P_1 site which is at 30° angle to the tube axis. An energy gap is opened in metallic SWCNT by doping B/N pairs, and the energy gap increases with raising the axial concentration of the B/N pairs. Moreover, when two couples of B/N pairs are doped in SWCNT, the electronic structure is sensitive to the relative positions of B/N pairs in the couple along the circumference of tubes. It's due to that the original charge distribution is changed by B/N pairs doping, and the effect of B/N pairs is localized. When the distance between B/N pairs increases, the extent of the effect is increased. This result may contribute to preparing pure semiconductor and effectively controlling the electronic structure.

Keywords: single-walled carbon nanotube, B/N co-doping, electronic structure, first principles

PACC: 7125X, 7155, 7125, 7115M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50504017), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 07JJ3102) and the Science Development Foundation of Central South University, China (Grant Nos. 08SDF02, 09SDF09).

[†] Corresponding author. E-mail: oyfp04@mails.tsinghua.edu.cn