

含氮 SW 缺陷对单壁碳纳米管电子结构和光学性质的影响*

张丽娟¹⁾ 胡慧芳^{2)†} 王志勇²⁾ 陈南庭²⁾ 谢能²⁾ 林冰冰²⁾

1) (广东药学院中山校区实验中心, 中山 528458)

2) (湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

(2010年10月21日收到; 2010年12月16日收到修改稿)

应用第一性原理密度泛函理论研究了单壁碳纳米管中 Stone-Wales (SW) 缺陷和氮掺杂情况下的电子结构和光学性质. 研究发现, 含氮 SW 缺陷单壁碳纳米管体系的总能降低, 结合更稳定, 且在费米能级附近出现一条半满的杂质带, 并且随着氮掺杂位置的不同, 掺杂能态出现显著差异. 碳管的吸收和反射明显减弱且吸收峰和反射峰在低能区发生红移现象, 在能量小于 11 eV 附近均出现杂质特征峰. 本文对计算结果进行了分析研究, 可望为含氮 SW 缺陷碳管在光电材料中的应用提供理论依据.

关键词: 单壁碳纳米管, Stone-Wales 缺陷, 氮掺杂, 光学性质

PACS: 72.80.Rj, 73.22.-f, 78.66.Tr, 78.67.Ch

1. 引言

自从 1991 年碳纳米管被 Iijima^[1,2] 发现以来, 其独特的准一维分子结构、优异的力学性能、奇特的电学性能和良好的光学性能在场发射、纳米电子器件等方面有着良好的应用前景^[3], 因此一直是国际新材料领域的热门课题. 对于理想碳纳米管的结构和性能的研究已经取得很大进展, 但是由于制造工艺的限制, 实际制备中几乎无法获得完美的碳纳米管. 实验表明, 碳纳米管在制备或测试的过程中不可避免的会产生一些缺陷^[4,5], 比如, 热运动或应力的挤压就有可能使碳管中一个 C—C 键发生 90° 的旋转而形成一个 Stone-Wales (SW) 缺陷, 使得制备一个理想的分子内“结”成为可能, 这对于制作整流、开关等电子器件具有十分广泛的应用前景. 近年来, 越来越多的研究小组致力于含有 SW 缺陷碳纳米管热力学性质和电学性质的研究^[6,7], 这对研制出基于这些分子“结”的不同的电子器件基元有非常重要的意义. 同时, 利用硼、氮原子掺杂来修饰碳纳米管已引起人们的兴趣并进行了大量的理论

研究^[8-12] 和实验研究^[13-15]. 而掺杂碳纳米管中杂质(如硼、氮原子)和缺陷(如 SW 缺陷、空位缺陷)同时存在的可能性极高. 但是, 目前的研究大多关注这种复合缺陷的电学性质和热力学性质, Wei 等人研究了含氮 SW 缺陷对单壁碳纳米管的电子输运性质, 认为 SW 缺陷和氮掺杂对 (8, 0) 管的输运性质起到增强的作用, 而对 (9, 0) 管的输运特性都表现出减弱的影响^[16]. 而材料的电学性能和光学性能是密切相关的, 但含有复合缺陷的碳纳米管的光学光谱研究迄今为止还没有得到人们的重视, 因此, 有必要对含有复合缺陷碳纳米管的光学性质进行研究.

本文探讨了半导体型单壁碳纳米管 SW 缺陷和氮原子(N)掺杂共同存在的情况下对电子结构和光学光谱的影响, 计算了不同模型的能带结构、吸收光谱和反射光谱, 并对计算结果进行了分析和探讨.

2. 理论模型和计算方法

选择直径为 6.30 Å 的 (8, 0) 管为研究对象, 构建了如图 1 所示的 SW 缺陷, 并对含有 SW 缺陷的

* 国家自然科学基金(批准号:50372018)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: guf66958@hnu.cn

(8, 0) 半导体碳纳米管的 5 个不等效取代位, 即 A, B, C, D, E 位置, 分别用 N 原子进行取代掺杂并予以结构优化, 得到 5 种不同的掺杂模型, 分别记为 NA, NB, NC, ND, NE.

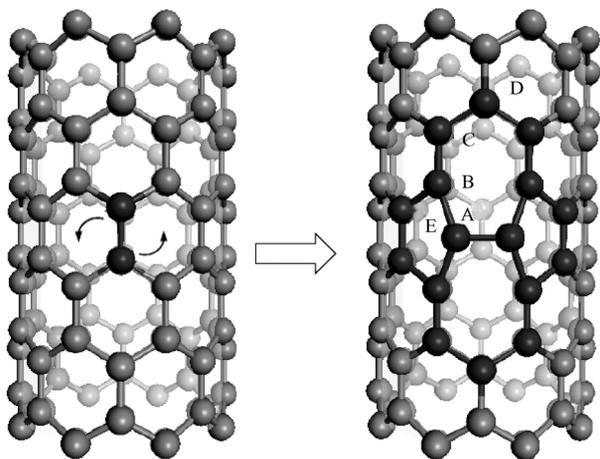


图1 SW 缺陷形成示意图(对(8, 0)管中两个近邻碳原子作绕键中心旋转 90° 的操作, 就得到了一个对称的SW 缺陷. 图中字母 A, B, C, D, E 分别代表 N 掺杂位置)

本文使用基于密度泛函理论的 SIESTA 程序包^[17]来优化模型并计算模型的能带结构和光学性质. 交换关联势选用一般梯度近似(GGA)中的自旋非极化 Perdew-Burke-Ernzerhof^[18]泛函, 所有总能的计算采用 double- ζ plus polarization (DZP) 基组, 为了消除边缘效应, 对 SW 缺陷的碳纳米管, 我们设计了 $20 \times 20 \times 12.780 \text{ \AA}$ 的超原胞, 沿着管轴布里渊区 Monkhorst-Pack k -points 取为 $1 \times 1 \times 5$ 可以得到很好的结果, 计算平面波截断能为 200Ry. 在光学性质的计算中, Optical Broaden 设为 0.015Ry, Optical Scissor 设为 0.7Ry, Optical Mesh 设为 $3 \times 3 \times 9$.

3. 结果分析与讨论

图 2 给出了含有 SW 缺陷碳管的侧视图, 与理想碳管相比, SW 缺陷所在的一侧碳管向外膨胀, 并以被旋转碳原子为中心向两边逐渐减弱, 缺陷部分体现出很好的对称性, 缺陷径向膨胀部分主要是在两个五边形所在的两层碳原子链范围内, 轴向收缩部分也仅限于七边形碳环内. 由于碳管的电子性能对径向的变化非常敏感以及碳管本身所特有的一维特性, 这些变化对碳管的电子结构和性能将产生重大影响.

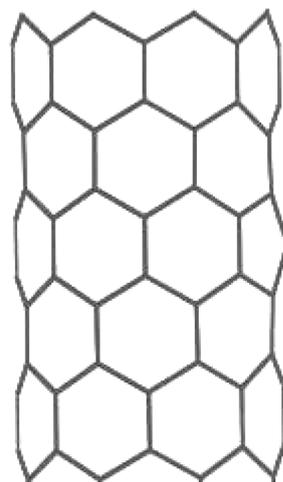


图2 优化后含有 SW 缺陷的(8,0)管结构图(侧视方向)

N 掺杂后, 对缺陷的影响是多方面的. 首先是结构方面的影响, 通过比较掺杂前后的键长发现, N 掺杂后, 大多数的 N—C 键键长比原来相应位置的 C—C 键的值小, 这是由于氮原子比碳原子具有更强的电负性, 所形成的化学键强于原来的 C—C 键. 值得注意的是, 在 A 位置取代中, 七边形-七边形共有的 N—C 键比原来的 C—C 键键长增大了 0.02 \AA , 剩余的两个 N—C 键与之相比却减小了 0.036 \AA . 而 B 位置 N 取代掺杂中六边形-七边形共有的 N—C 键也增大了 0.004 \AA , 剩余的五边形-六边形、五边形-七边形共有的 N—C 键键长分别减为 0.018 \AA 和 0.031 \AA . 而且, 详细的计算表明, 只有 A, B 位置 N 取代掺杂时同时出现 0.031 \AA 以上的键长减小和 0.004 \AA 以上的增长. 而且, E 位置氮原子取代后下方的五边形-六边形的共有边 N—C 键的键长减小值高达 0.041 \AA , 这个结果表明了 N 同时连接五边形-六边形, 五边形-七边形或五-六-七环时, 在五边形结构中结合更为牢固. 而 Sjostrom 等^[19]的计算表明, N 掺杂将会破坏石墨层的六方网格结构, 其与碳原子形成共价键时, 更趋向于形成五元环.

对于 C 位置的掺杂, 六边形-六边形共有的 N—C 键键长减小值为 0.012 \AA , 明显高于其他两个六边形-七边形的键长减小值 (0.004 \AA 和 0.005 \AA), 同样, D 位置六边形-六边形的键长减小值为 0.028 \AA , 也明显高于其他两个六边形-七边形 (0.004 \AA 和 0.005 \AA), 这说明 N 在六元环中比在七元环中结合更稳定.

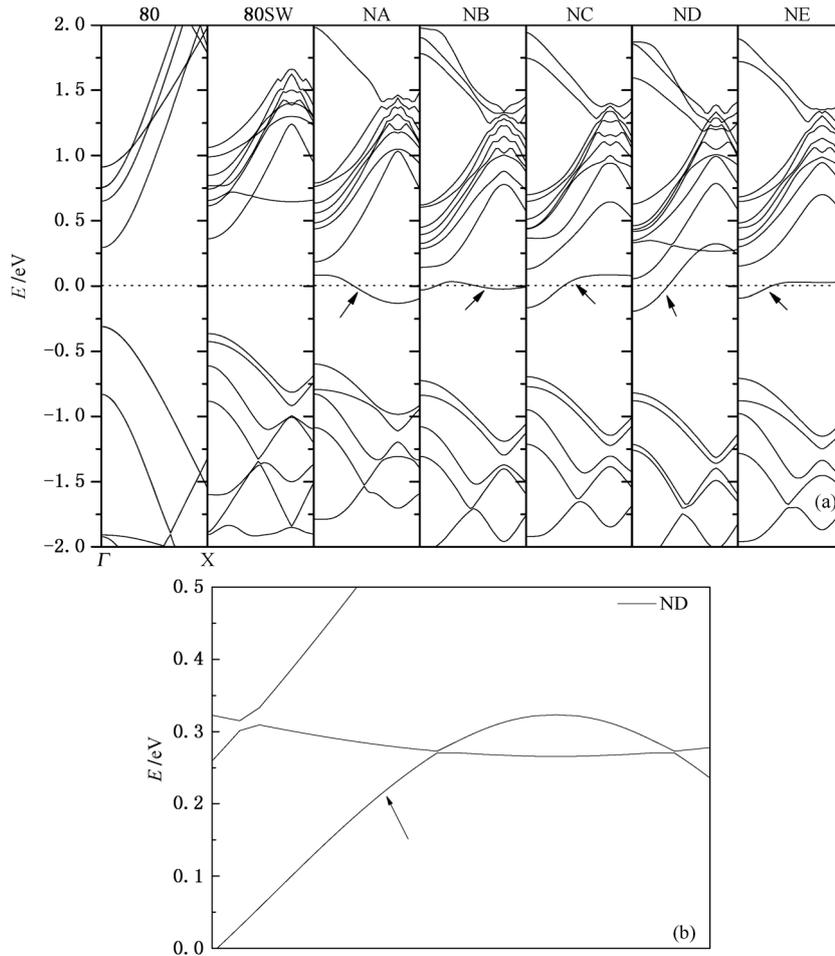


图3 (a)含SW缺陷分别在A,B,C,D,E位置氮掺杂电子结构图(其中,80SW是指含SW的(8,0)碳管,其他的N'X'中X分别指氮原子的取代位置.虚线位置为Fermi能级,箭头所指的是杂质带);(b)为模型ND细节图

表1 N'X'各模型在Gamma点的能隙E_g以及杂质带带宽E_w

模型	NA	NB	NC	ND	NE
E _g /eV	0.1039	0.1736	0.2953	0.2476	0.2442
E _w /eV	0.1961	0.0142	0.2476	0.4634	0.1199

N掺杂对SW缺陷碳管的总能有明显影响.计算得到,N掺杂后缺陷碳管的总能降低,而且,A,B,E位置的总能相对C,D位置更低,这说明N原子在缺陷碳管中,A,B,E位置结合得更稳定.

几何结构的变化必然导致体系电子结构和性能的变化,图3给出了含有SW缺陷的碳管在N掺杂前后的电子能带结构.计算结果清楚的表明,与理想碳管相比,含有SW缺陷的碳管,原来的二重简并的能带简并度消失,最低导带位置明显升高,带隙由原来的0.6 eV增宽到0.8 eV左右.而当N取代碳原子掺杂后,最明显的变化就是在Fermi能级

附近出现了一条杂质带,而且,掺杂后的碳管原有的最高价带和最低导带位置明显下降.但是,随着N位置的不同,掺杂能态出现了显著差异,在所有的杂质带中,ND位置的带宽最大,大约为0.5 eV,而其他的杂质带的带宽都小于0.3 eV,这说明ND位置中电子迁移率最大,非定域性最强,可望用来制备高速开关器件,NA和NB中的迁移率均为负值,在其他情况下为正值,因此,NA和NB位置掺杂对空穴的迁移有利.这一结果也与Wei等人^[16]的计算结果相符.值得注意的是,在ND位置, π^* 带折向杂质带,但并没有和杂质带相交.在NA位置,杂质带和 π^* 带在Gamma点的能隙最小,大约为0.1 eV,而在NC位置最大,约为0.3 eV,因此,电子结构的变化必将改变碳管的光学性能.

为了进一步了解SW缺陷掺杂后对光学性能的影响,我们计算了含SW缺陷N取代掺杂后的吸收

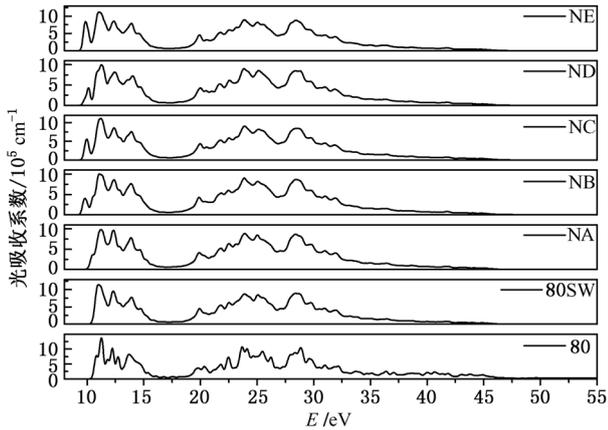


图4 含SW缺陷分别在A,B,C,D,E位置N掺杂的光吸收系数

光谱,图4给出了入射光方向垂直碳纳米管管轴方向时含SW缺陷N取代掺杂后的吸收光谱图. 计算结果表明,由于光学跃迁的选择定则,各模型均出现不同程度的吸收,体现了碳纳米管对光学吸收各向异性的特征. 光吸收谱主要分成两个光谱区,在0—15 eV的低能区,光学带间跃迁主要是原子 $2p_z$ 轨道开始的 π 带延伸到碳原子层上下面,这些电子在电导率上起到主要作用,而在高能区(20—35 eV),吸收主要与 $2s, 2p_x, 2p_y$ 三个轨道的带间跃迁有关^[20]. 为了方便,本文用 E_{11}, E_{22} 分别表示没有缺陷和掺杂时,碳纳米管第一、第二吸收峰的位置. 从图中可以看出,在理想情形下,碳管吸收峰较多,吸收比较强烈,在能量大于53.4 eV时还存在微弱的吸收, E_{11}, E_{22} 分别位于 $E = 10.84$ eV处和 $E = 11.27$ eV处. 引入SW缺陷后, E_{11} 吸收峰消失, E_{22} 吸收峰移动到 $E = 11.02$ eV处,即向远红外方向移动. 而对于含氮SW缺陷复合体系,碳管对于能量小于8.85 eV的光子完全没有吸收,在15.0—18.0 eV的范围内吸收显著下降,而在19.5—30.0 eV的高能区又出现了强烈的吸收,当能量大于53.4 eV时所有含氮复合缺陷的吸收系数为零. 值得注意的是,对于氮掺杂的SW缺陷碳管,NA, NB, NC, ND, NE模型分别在能量 $E = 10.55$ eV, $E = 9.82$ eV, $E = 9.98$ eV, $E = 10.12$ eV, $E = 9.88$ eV处出现了杂质吸收峰.

另外,我们还计算了各模型的反射曲线,如图5所示,计算结果表明,在理想情形下,碳管的反射峰较多,反射较为强烈,引入缺陷后,反射峰明显减少,反射峰值也明显减小. 从图5可以发现,在能量小于12.0 eV的低能区,纯碳管在 $E = 10.73$ eV处

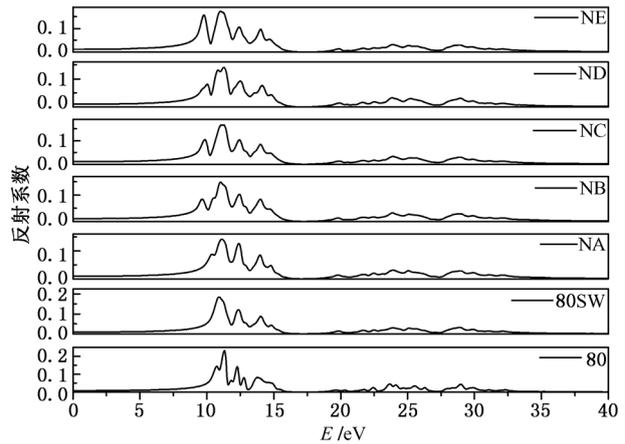


图5 含SW缺陷分别在A,B,C,D,E位置氮掺杂的反射系数

和 $E = 11.30$ eV处存在两反射峰,引入缺陷后,第一个反射峰消失,第二个反射峰移动到 $E = 10.92$ eV处,即向远红外方向移动. 值得注意的是,与碳管的吸收相似,对于N掺杂的SW缺陷碳管,NA, NB, NC, ND, NE模型分别在能量 $E = 10.41$ eV, $E = 9.63$ eV, $E = 9.84$ eV, $E = 10.04$ eV, $E = 9.78$ eV处出现了杂质反射峰.

通过以上分析表明,含SW缺陷氮掺杂碳管,其吸收和反射光谱的变化有一定的相似性,吸收、反射峰减少,峰值减小,吸收、反射性能都有所降低. 根据N掺杂位置的不同,在能量小于11 eV附近均出现杂质特征峰,在低能区,吸收峰和反射峰均出现了红移,碳管的光吸收和反射性能大大减弱.

4. 结 论

本文采用密度泛函理论计算了含SW缺陷N掺杂单壁碳纳米管的电子结构、吸收光谱和反射光谱. 通过对电子结构分析得到,SW缺陷的引入使得体系二重简并的能带简并度消失,能带出现分裂,而N掺杂后的复合体系,在费米能级附近出现一条杂质带,从而改变体系的电子结构;通过对吸收光谱和反射光谱的分析表明,引入SW缺陷后,碳管的吸收峰和反射峰明显减少,峰值也减小,且在低能区发生红移现象,氮掺杂后的SW缺陷碳管,在能量小于11 eV附近均出现杂质特征峰. 未来的纳米光电器件可望利用这种复合缺陷的引入而产生的光电特性来设计纳米光电器件.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Iijima S 1993 *Nature* **363** 603
- [3] Paradise M, Goswami T 2007 *Mater. Des.* **28** 1477
- [4] Meunier V, Lambin P H 2000 *Carbon* **38** 1729
- [5] Nardelli M B, Fattbert J L, Orlikowski D 2000 *Carbon* **38** 1703
- [6] Zhou L G, Meng F Y, Shi S Q 2003 *Nanotechnology* **3** 154
- [7] Talukdar K, Mitra A K 2010 *Nanotechnology* **1** 215
- [8] Xu H, Xiao J, Ouyang F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4186 (in Chinese) [徐慧、肖金、欧阳方平 2010 物理学报 **59** 4186]
- [9] 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]
- [10] Peng S, Cho K 2003 *Nano Lett.* **3** 513
- [11] Wei J W, Hu H F, Zeng H, Zhou Z P, Yang W W, Peng P 2008 *Physics E* **40** 462
- [12] Ganji M D 2008 *Nanotechnology* **19** 025709
- [13] Zhang Y, Wen B, Song X Y, Li T J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3583 (in Chinese) [张宇、温斌、宋肖阳、李廷举 2010 物理学报 **59** 3583]
- [14] Glerup M, Steinmetz J, Samaille D, Stephan O, Enouz S, Loisean A 2004 *Chem. Phys. Lett.* **387** 193
- [15] Wang B, Ma Y, Wu Y, Li N, Huang Y, Chen Y 2009 *Carbon* **47** 212
- [16] Wei J W, Hu H F, Zeng H, Wang Z Y, Wang L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 092121
- [17] Srivastva D, Menon M, Cho K 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2973
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Sjoström H, Stafström S, Boman M, Sundgren J E 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1336
- [20] Guo G Y, Chu K C, Wang D S, Duan C G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205416

Effects of nitrogen in Stone-Wales defect on the electronic structure and optical property of single-wall carbon nanotube*

Zhang Li-Juan¹⁾ Hu Hui-Fang^{2)†} Wang Zhi-Yong²⁾ Chen Nan-Ting²⁾ Xie Neng²⁾ Lin Bing-Bing²⁾

1) (Lab Center of Zhongshan Campus, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan 528458, China)

2) (College of Physics and Microelectronic Sciences, Hunan University, Changsha 410082, China)

(Received 21 October 2010; revised manuscript received 16 December 2010)

Abstract

The effects of nitrogen substitutional doping in Stone-Wales (SW) defect on the electronic structure and the optical property of single-walled nanotube are simulated by using the density functional theory based on the first-principles. It is found that the system energy reduces and binding becomes stabler, and the nitrogen in SW produces a semi-full band near the Fermi level in which the electron effective mass varies with the changing of the position of nitrogen. The absorption and the reflectivity weakened obviously and absorption and reflection peak are both redshifted in the lower energy region. There is a distinct peak at the energy less than 11 eV. The results are discussed theoretically. The nitrogen doping and SW defect of carbon nanotubes are expected to provide a theoretical basis for the photoelectric material applications.

Keywords: single-wall carbon nanotube, Stone-Wales defect, nitrogen doping, optical properties

PACS: 72.80.Rj, 73.22.-f, 78.66.Tr, 78.67.Ch

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372018).

† Corresponding author. E-mail: guf66958@hnu.cn