

掺氮碳化硅纳米管电子结构的第一性原理研究^{*}

宋久旭^{1)†} 杨银堂¹⁾ 刘红霞¹⁾ 张志勇²⁾

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

2) 西北大学信息科学与技术学院, 西安 710069)

(2008 年 10 月 1 日收到, 2008 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, 对本征碳化硅纳米管和掺氮碳化硅纳米管的电子结构进行了计算. 计算表明本征(8, 0)碳化硅为直接带隙半导体, 能带间隙为 0.94 eV, 掺氮浓度为 1.56% 和 3.12% 的碳化硅纳米管的能带间隙减小为 0.83 eV 和 0.74 eV. 从差分电荷密度可以看出, 能带间隙的减小是氮硅键与碳硅键相比共价成键能力降低的结果.

关键词: 碳化硅纳米管, 掺氮, 第一性原理, 电子结构

PACC: 7115A, 7125, 7155F

1. 引言

碳化硅材料的禁带宽度大、击穿电场高、热导率大等特点使其在高温、高压器件中得到了广泛的应用. 碳纳米管的发现使碳化硅纳米管的结构及其制备成为研究的热点之一. Sun 等人采用多壁碳纳米管与 SiO 反应合成了碳化硅纳米管, 制备的碳化硅纳米管都是多壁结构^[1]. 与碳纳米管不同的是碳化硅纳米管不同层间的距离在 3.8 Å 到 4.5 Å 之间, 这使得它们之间的耦合效应不再明显, 这是当前大部分碳化硅纳米管研究选择单壁碳化硅纳米管的原因. 第一性原理计算在纳米管材料的结构及其电子结构的研究中取得了较满意的结果, 有学者采用该方法对碳化硅纳米管的结构和电子结构进行了研究^[2,3]. 其中 Menon 等的研究表明单壁碳化硅纳米管中的 Si—C 键明显要比体硅材料和金刚石中的 Si—Si 键和 C—C 键都稳定. 碳化硅纳米管具有较宽的能带间隙, 且能带间隙与手性的关系不像碳纳米管那样密切, 这些都表明碳化硅纳米管具有稳定的性质, 比碳纳米管更适合于功率器件的应用.

已有研究表明对碳纳米管进行掺杂、取代, 其功能和应用范围会得到极大的提高. 掺氮碳纳米管会转化成为 n 型^[4], 其结构也呈现竹节状^[5,6], 其场发

射性能也会有所提高^[7]. 掺氮碳纳米管在传感器中与本征纳米管相比具有更广泛的应用范围. 碳原子与氮原子具有接近的原子半径, 掺杂后引起结构变化较小而容易实现掺杂. 氮是体碳化硅材料常用的掺杂元素, 研究表明氮原子总是倾向占据碳晶格所在的位置^[8,9]. 本文在计算时掺杂的氮原子取代碳原子所在的晶格.

第一性原理计算在碳化硅、氧化锌以及纳米管等材料的特性研究中取得了较大的成功^[10-12], 碳纳米管的掺杂和吸附等的计算结果与实验测量的结果较好地相符. 本文采用该方法对不同掺氮浓度的碳化硅纳米管的结构和电子结构进行研究.

2. 理论模型与计算方法

本文选取两端不封闭的无限长(8, 0)碳化硅纳米管为研究对象, 对其结构进行了几何优化, 优化后碳环的直径为 7.91 Å, 硅环的直径为 7.81 Å, 这与 Gali 理论计算得到的平均 7.8 Å 是很接近的^[13]. 碳化硅纳米管单胞的晶格参数为 $a = b = 22.4$ Å, $c = 5.34$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. a, b 要远大于碳化硅纳米管的直径, 这样可以避免不同纳米管间耦合对其电子结构的影响. 在该单胞中包含两层碳原子和两层硅原子, 每层 8 个原子. 为了避免计算过程中不

^{*} 国家部委预研项目(批准号: 51308030201)资助的课题.

[†] E-mail: songjiuxu@126.com

同晶胞之间氮原子的影响,同时达到平衡掺杂比例和减少计算的目的,在本文计算的过程中将其在晶格 c 轴方向扩展 2 个周期得到如图 1 所示的超晶胞.

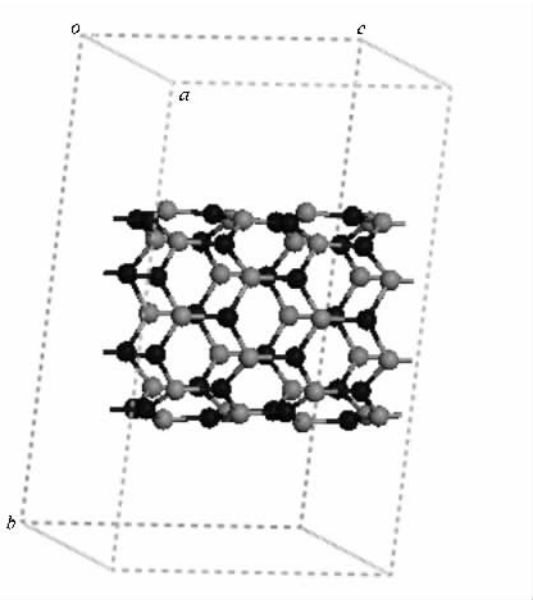


图 1 (8,0)碳化硅纳米管超晶格

CASTEP 软件包是一个基于密度泛函理论的从头算量子力学程序,在纳米材料特性的计算中取得了较好的结果.对掺杂碳化硅纳米管的几何优化和电子结构的计算都是采用该软件进行的.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 310 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 (Perdow-Burke- Emzerhof, PBE) 方案来处理^[14].系统总能量和电荷密度在 Brillouin 区的积分采用 Monkhorst-Pack 方案进行选择 k 网格点为 $3 \times 3 \times 6$.考虑掺氮会对碳化硅纳米管的结构产生较大的影响,在计算掺杂碳化硅纳米管电子结构之前对其进行了结构优化.几何优化的收敛标准有四个参数:原子间相互作用力的收敛标准设置为 0.1 eV/Å;单个原子能量的收敛标准设置为 5×10^{-5} 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 5×10^{-3} Å.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. 计算结果与分析

3.1. 本征碳化硅纳米管的电子结构

为了研究掺氮对碳化硅纳米管电子结构的影响,首先计算了本征碳化硅纳米管的电子结构,包括能带结构和态密度(density of states, DOS),计算结果如图 2 和图 3 所示.从图 2 可以看出, G 到 F 间平滑的能量变化表明在计算过程中纳米管之间的距离是合适的,未发生管间相互作用.碳化硅纳米管的价带可以分为两部分: -14.3 eV 到 -10.5 eV 的低能端和 -8.5 eV 到 -0.0 eV 高能端;导带位于 0.94 eV 到 3.0 eV 之间.碳化硅纳米管的价带顶和导带底都位于 F 点,为直接带隙.碳化硅纳米管的能带间隙为 0.94 eV,与 Zhao 等人理论计算的结果是一致的^[15].

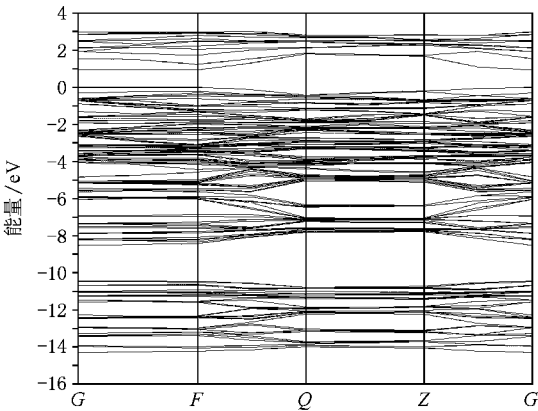


图 2 (8,0)碳化硅纳米管的能带结构

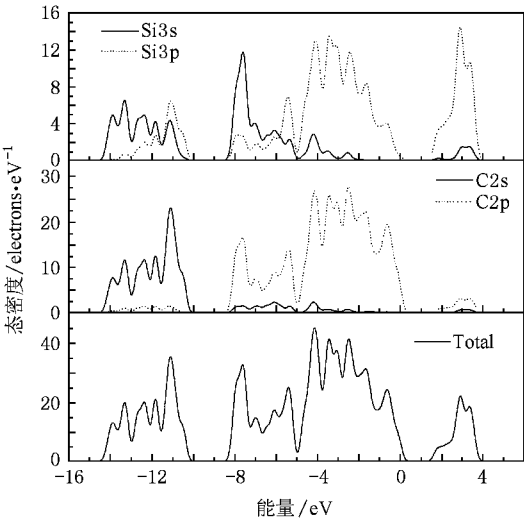


图 3 (8,0)碳化硅纳米管的态密度

对比态密度可以看出,价带的低能端主要是 $C2s$ 态、 $Si3s$ 态的贡献,价带的高能端主要来自 $C2p$ 态、 $Si3p$ 态以及位于相对能量较低的 $Si3s$ 态.价带顶主要是 $C2p$ 态、 $Si3p$ 态决定的.其导带主要由 $C2p$ 态、 $Si3p$ 态贡献.

3.2. 掺氮碳化硅纳米管的结构

在体碳化硅材料的计算表明,氮原子在掺杂的过程中总是倾向占据半径相对较小的碳原子所在的晶格.在计算过程中考虑了不同掺杂浓度,分别对掺杂浓度 1.56% 和 3.12% 碳化硅纳米管进行了结构优化.

首先,对掺氮浓度 1.56% 碳化硅纳米管的结构进行优化,其掺杂是通过将第二层碳原子中的一个用氮原子代替实现的.由其空间对称性可知这种取代与取代同一碳环的其他原子是等效的.对其进行几何优化的结果如图 4 所示.

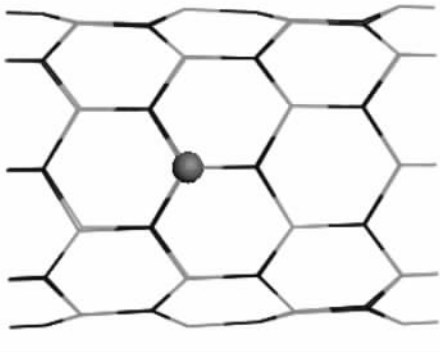


图 4 掺氮浓度 1.56% SiCNT 结构几何优化的结果

可以看到碳化硅纳米管的结构在掺杂原子附近发生了的变化,与管轴平行的氮硅键的长度为 1.743 \AA ,另外两个氮硅键的键长分别为 1.753 \AA 和 1.757 \AA ,相比本征碳化硅纳米管的 1.775 \AA 明显减小.

接着,掺氮浓度 3.12% 的碳化硅纳米管进行了结构优化,由于氮原子数量的增加使得其可能存在的掺杂结构也有所增加,图 5 是三种其可能存在的结构进行优化的结果,从上到下依次标记为 M_1 、 M_2 和 M_3 . M_1 是同一碳环中夹角为 $\pi/4$ 的两个碳原子间被氮原子取代; M_2 中碳原子的夹角为 $\pi/2$; M_3 为相邻碳环中夹角为 $\pi/8$ 的碳原子被杂质原子取代.以上所说的夹角为将纳米管投影到同一碳环所在平面,由圆心和掺杂原子所构成的角.

从结构优化的结果可以看出, M_1 和 M_3 的结构发生了较大的变化. M_1 中同时与两个氮原子相邻

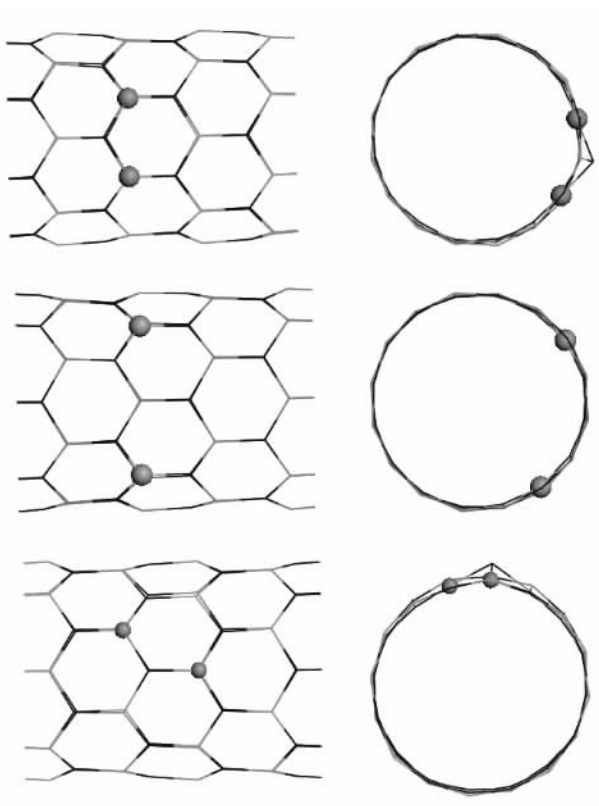


图 5 掺氮浓度 3.12% SiCNT 可能存在结构几何优化的结果

的硅原子间的氮硅键明显的增长,其长度分别为 1.917 \AA 和 1.918 \AA ,这使得该硅原子明显的向外突出; M_3 几何优化的结果与 M_1 相似,同时与氮原子相邻的硅原子与它们间的键长分别为 1.965 \AA 和 1.905 \AA ,而该硅原子与相邻的碳原子间的键长也增加为 1.874 \AA .氮原子的引入导致了碳化硅纳米管的结构变得不规则. M_2 模型的结构变化要远小于前面两个,由于两个氮原子间的距离较大,其相互作用并不明显,这使得该掺杂情况对结构的影响相当于两个孤立氮原子掺杂的叠加.

几何优化的结果使得掺杂碳化硅纳米管的应力得到弛豫,可以根据形成能的高低来确定实际中最可能的存在方式,以上三种结构的碳化硅纳米管的形成能见表 1. M_3 模型的形成能要低于前面两种,它是在实际中最可能存在的掺杂结构.

表 1 二氮掺杂 (8, 0) 碳化硅纳米管的形成能

结构	M_1	M_2	M_3
形成量/eV	14.7174	14.6476	14.3901

3.3. 掺氮碳化硅纳米管的电子结构

采用与计算本征碳化硅纳米管电子结构相同的

方法计算了掺氮纳米管的电子结构,掺氮浓度 1.56%和掺氮 3.12% 碳化硅纳米管的态密度如图 6,从态密度中可以看出,掺氮浓度 1.56% 碳化硅纳米管的能带间隙为 0.83 eV,掺氮浓度 3.12% 的为 0.74 eV.掺杂碳化硅纳米管与本征纳米管相比其能带间隙有所减小,随着掺杂浓度的增大这种趋势会变得更加明显.

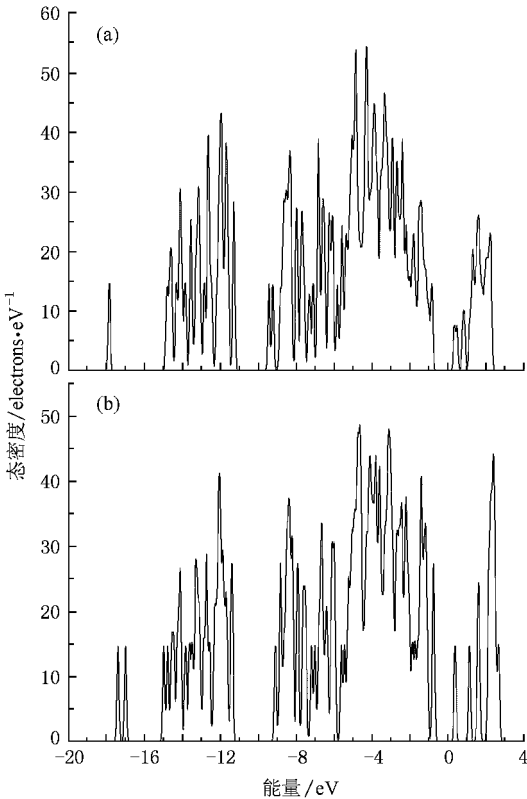


图 6 掺氮碳化硅纳米管的态密度 (a)为掺氮浓度 1.56% (b)为掺氮浓度 3.12%的 M_3 结构

为了得到掺氮碳化硅纳米管能带间隙减小的原因,计算了本征和掺氮浓度为 1.56%的碳化硅纳米管的差分电荷密度(图 7).从图 7 可以看出,在掺杂和未掺杂情况下,其原子间的成键性质会发生较大的变化,原子间的相互作用也不同,体系的电荷会重新分配.在本征碳化硅纳米管中,碳和硅之间形成具有离子键成分的共价键,原子间周围的电子云具有方向性的特征.对于掺杂碳化硅纳米管而言,电荷分布产生了较大的变化,较明显的反应了掺杂的氮原子和周围的硅原子间的电荷分布.可以看出掺杂的氮原子与周围硅原子间电子云的重叠程度明显的降低,共价键结合能减弱,这也导致了能带间隙的减小.

4. 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算,在几何优化的基础上,对本征碳化硅纳米管和掺氮碳化硅纳米管的电子结构进行了计算.计算结果表明 (8,0)碳化硅为直接带隙半导体,能带间隙为 0.94 eV.氮掺浓度 1.56% 碳化硅纳米管与本征相比其相应位置的键长有较明显的缩短,氮掺浓度 3.12% 碳化硅纳米管在表面形成了突起.掺氮碳化硅纳米管的能带间隙呈现了减小的趋势,上述两种掺杂浓度下其能带减小分别为 0.83 eV 和 0.74 eV.从差分电荷密度可以看出,掺杂的氮原子与其相邻的硅原子间的键合能力与本征的相比有所减低,这是能带间隙减小的原因.本文的结果对碳化硅纳米管在纳米电子器件以及传感器中的应用具有一定的意义.

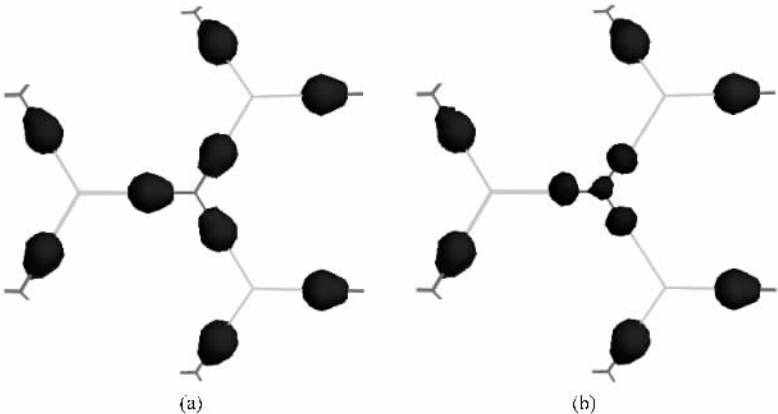


图 7 本征(a)和掺氮浓度为 1.56%(b)碳化硅纳米管的差分电荷密度的局部

- [1] Sun X H , Li C P , Wong W K , Wong N B , Lee C S , Lee S T , TEO B K 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14464
- [2] Zhao M W , Xia Y Y , Li F , Zhang R Q , Lee S T 2005 *Phys. Rev. B* **71** 085312
- [3] Menon M , Richter E , Andresa M , George F , Antonis N A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115322
- [4] Yi J Y , Bernhole J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1708
- [5] Droppa R , Ribeiro C T , Zanatta A R , Dos Santos M C , Alvarez F 2004 *Phys. Rev. B* **69** 045405
- [6] Jang J W , Lee C E , Lyu S C , Lee T J , Lee C J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2877
- [7] Che R C , Peng L M , Wang M S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4753
- [8] Gali A , Deák P , Son N T , Janzén E 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1385
- [9] Bockstedte M , Mattausch A , Pankaratov O 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 58
- [10] Chen K , Fan G H , Zhang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1054 (in Chinese) [陈 琨、范广涵、章 勇 2008 物理学报 **57** 1054]
- [11] Xu P S , Li Y H , Pan H B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5824 (in Chinese) [徐彭寿、李拥华、潘海斌 2005 物理学报 **54** 5824]
- [12] Xie Y , Luo Y , Liu S J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4364 (in Chinese) [解 研、罗 莹、刘绍军 2008 物理学报 **57** 4364]
- [13] Gali A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245415
- [14] Perdew J , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [15] Zhao M , Xia Y , Zhang R Q , Lee S T 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 214707

First-principles study of the electronic structure of nitrogen-doped silicon carbide nanotubes^{*}

Song Jiu-Xu^{1†} Yang Yin-Tang¹⁾ Liu Hong-Xia¹⁾ Zhang Zhi-Yong²⁾

¹ *Key Lab of Ministry of Education for Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices , School of Microelectronics , Xidian University , Xi 'an 710071 , China)*

² *Information Science and Technology Institution , Northwest University , Xi 'an 710069 , China)*

(Received 1 October 2008 ; revised manuscript received 13 December 2008)

Abstract

The electronic structures of the intrinsic and nitrogen-doped silicon carbide nanotubes (SiCNTs) have been calculated by first-principles approach based on the density functional theory. The intrinsic (8 , 0) SiCNT is a direct band-gap semiconductor with a gap value of 0.94 eV. The band-gap of the SiCNT with the doping concentration of nitrogen being 1.56% and 3.12% is narrowed to 0.83 eV and 0.74 eV , respectively. The narrowing of the band-gap is the result of the weakening of the Si-N bonds compared with the corresponding Si-C bonds , which can be seen by comparing the charge density difference of the intrinsic SiCNT with that of the nitrogen-doped nanotube.

Keywords : silicon carbide nanotubes , nitrogen-doped , first-principles , electronic structures

PACC : 7115A , 7125 , 7155F

^{*} Project supported by the National Ministries and Commissions Advance Research Program of Science and Technology , China (Grant No. 51308030201).

[†] Corresponding author. E-mail : songjiuxu@126.com