

硼掺杂单壁碳纳米管吸附甲醛的电子结构和光学性能研究^{*}

张丽娟 胡慧芳[†] 王志勇 魏 燕 贾金凤

(湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

(2009 年 3 月 6 日收到, 2009 年 5 月 19 日收到修改稿)

应用基于第一性原理的密度泛函理论研究了硼原子取代掺杂的(8,0)碳纳米管吸附甲醛气体分子的束缚能、电子结构以及光吸收和反射性质. 研究发现, 硼原子掺杂的碳纳米管对甲醛气体具有较强的敏感性, 其束缚能大大增加, 电荷转移更加显著, 吸收峰和反射峰增多, 峰值减小, 且在低能区发生蓝移现象, 在能量约为 17.2 eV 处均出现一特征峰. 对计算结果进行了讨论, 期望利用硼掺杂碳管来制作检测甲醛的纳米传感器和光电器件.

关键词: 碳纳米管, 甲醛, 硼原子取代掺杂, 光学性能

PACC: 7125X, 3320

1. 引言

自 1991 年 Iijima^[1]发现碳纳米管(CNTs)以来, 这种碳素纳米材料就以其独特的准一维分子结构、优良的力学性能、独特的电子特性^[2]和场发射性能^[3,4]成为国际上的研究热点之一. 碳纳米管尺寸小, 比表面积大, 且呈中空, 具有很好的吸附能力, 是制造气体敏感器件的优良材料^[5]. 近年来的研究表明, 碳纳米管作为气体传感器, 能检测 O_2 ^[6,7], NH_3 ^[8,9]和 NO_2 ^[8,10]等气体分子. 但是, 目前纯碳纳米管作为传感器的检测范围很小, 对某些分子, 比如 H_2O , H_2 和一些毒性气体(如 CO 等)则没有敏感性^[11], 因而使其应用受到很大限制. 为了克服这种局限性, 人们提出了通过对碳纳米管进行各种物理或化学修饰、掺杂等手段改变其性能来检测各种气体的方法. Peng 等人^[12]的理论研究发现硼原子(B)取代掺杂单壁碳纳米管对有毒气体 CO 和 H_2O 有较灵敏的反应, 实验上已经成功合成了硼(B)或氮(N)原子取代掺杂的单壁或多壁碳纳米管^[13], 这为制备 B 或 N 原子掺杂的碳纳米管气敏传感器提供了实验上的可行性.

甲醛($HCHO$)是一种重要的化工原料和有机溶

剂, 是制造油漆、塑料、橡胶、染料等的原料. 目前, 应用于家庭装修的材料中也含有甲醛. 另外, 甲醛作为消毒剂、防腐剂、熏蒸剂等还普遍存在于人们的身边, 严重地危害着人们的健康. 到目前为止, 已经报道了很多种检测甲醛气体的方法, 比如气象色谱分析法、分光光谱测量法、极谱法等等, 但是, 这些方法有的不易于操作, 有的灵敏度不够高, 而且所需要的检测设备价格昂贵, 因此, 寻找简单、快速且灵敏度高的检测放大器已成为亟待解决的问题. Wang 等人^[14]用密度泛函理论计算了 $HCHO$ 分子与本征碳纳米管和 B 掺杂碳纳米管的相互作用, 其研究表明掺杂在碳纳米管中的 B 与 $HCHO$ 分子富含电子的氧原子存在强相互作用, 因此可望用其检测 $HCHO$ 气体. 本文研究了硼原子取代掺杂碳纳米管吸附 $HCHO$ 分子时的电学性能, 并进一步研究了掺杂对碳纳米管系统吸附 $HCHO$ 分子时光学性能的影响, 希望为研制半导体纳米传感器和光电器件提供可能的途径.

2. 理论模型和计算方法

本文以直径为 6.30 Å 的(8,0)碳管为研究对象, 选取其中四层碳环为一个元胞, 经过结构优化

^{*} 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

后,分别构建了在纯碳纳米管以及 B 原子取代掺杂的碳纳米管吸附 HCHO 分子的不同模型,图 1 给出 HCHO 分子中碳原子(模型 I)、氢原子(模型图 II)、氧原子(模型图 III)靠近纯纳米管的优化结构,分别

表示为 HCHO-C、HCHO-H 和 HCHO-O;HCHO 分子中碳原子(模型 IV)、氢原子(模型 V)、氧原子(模型 VI)靠近硼掺杂碳纳米管(B-SWCNT)的优化结构,分别为 B-HCHO-C、B-HCHO-H 和 B-HCHO-O.

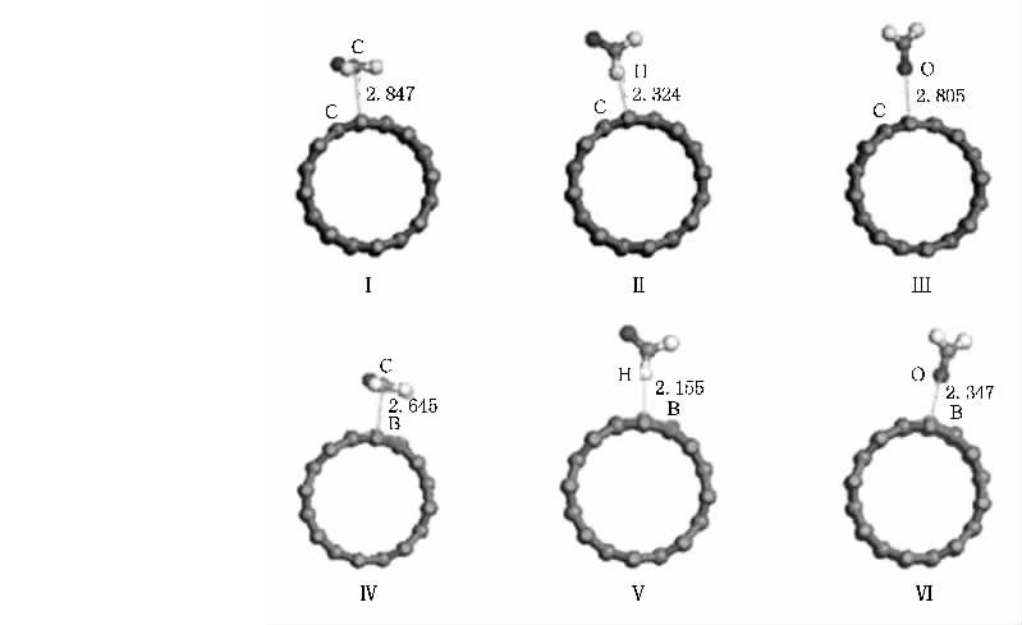


图 1 HCHO 分子吸附在纯碳纳米管和 B 掺杂的碳纳米管的优化结构(对 HCHO-SWCNT 体系,当 HCHO 分子中的 C、H、O 原子分别靠近碳管表面时记为 I、II、III;对相应的 HCHO-B-SWCNT 体系分别记为 IV、V、VI)

本文使用基于密度泛函理论的 SIESTA 程序包^[15]来优化模型结构并计算模型的能带结构和光学性质.计算中,交换关联势选用广义梯度近似(GGA)中的自旋非极化 Perdew-Burke-Ernzerhof^[16]泛函,为了避免相邻 SWCNT 的相互作用,选取 $20 \times 20 \times 8.520 \text{ \AA}$ 的超原胞,沿着管轴布里渊区 Monkhorst-Pack k -points 取样 5 个可以得到很好的结果,计算平面波截断能取 200 Ry.

3. 结果及其讨论

首先计算 HCHO 分子在碳纳米管上的不同位置进行物理吸附时碳管对 HCHO 分子的束缚能,束缚能 E_b 的表达式如下:

$$E_b = E_{\text{[SWCNT]}} + E_{\text{[HCHO]}} - E_{\text{[SWCNT-HCHO]}}.$$

(1)

等式右边第一项是 SWCNT 或掺杂 SWCNT 的总能,第二项是单个 HCHO 分子的总能,第三项是 HCHO 分子吸附在 SWCNT 或掺杂的 SWCNT 表面上的总能,这三个总能都是在结构优化之后得到的.

表 1 HCHO 分子在纯 CNT 和 B-SWCNT 表面吸附的计算数据

	E_b/eV	D/nm	$Q/\text{a.u.}$
HCHO-C (I)	0.3065	0.2847	0.0141
HCHO-H (II)	0.2757	0.2324	0.024
HCHO-O (III)	0.3405	0.2805	0.0323
B-HCHO-C (IV)	0.3429	0.2645	0.121
B-HCHO-H (V)	0.2801	0.2155	0.052
B-HCHO-O (VI)	0.6801	0.2347	0.3457

表 1 给出了 HCHO 分子在纯碳纳米管和 B 掺杂碳纳米管表面吸附的计算数据.对于纯碳管,优化后的 HCHO 分子与碳管间的距离分别为 0.2847 nm、0.2324 nm、0.2805 nm,其束缚能 E_b 分别为 0.3065 eV、0.2757 eV 和 0.3405 eV,可见纯碳管对 HCHO 分子是通过微弱的范德瓦尔斯相互作用吸附的,而且这种吸附对应着很小的电荷转移,表明纯碳管对 HCHO 分子几乎没有吸附效应.对于 B-SWCNT 体系,优化后的 HCHO 分子与碳管间的最小距离分别为 0.2645 nm、0.2155 nm、0.2347 nm, E_b 分别为 0.3429 eV、0.2801 eV、0.6801 eV,相比之下,距离大大缩短,束缚能分别增加了 0.0364 eV、0.0044 eV,

0.3396 eV,并且对应有较大幅度的电荷转移,说明 HCHO 分子与 B 掺杂碳管间有更强的相互作用,可见 B 掺杂碳管对于 HCHO 分子具有更大的吸附敏感性.而且,图 1 的 VI 模型中,HCHO 分子中的氧原子靠近硼原子是最稳定的结构,它的束缚能增加了 0.3396 eV,这是因为 B 掺杂纳米管形成的空穴与富

电子的 HCHO 分子中氧原子强烈的相互作用所致.因此,我们认为 B 掺杂可以改善碳管对 HCHO 分子的吸附性能,可望作为检测 HCHO 分子新型传感器.

图 2 给出了纯(8,0)碳管和 B 掺杂碳管吸附 HCHO 分子体系的能带结构.

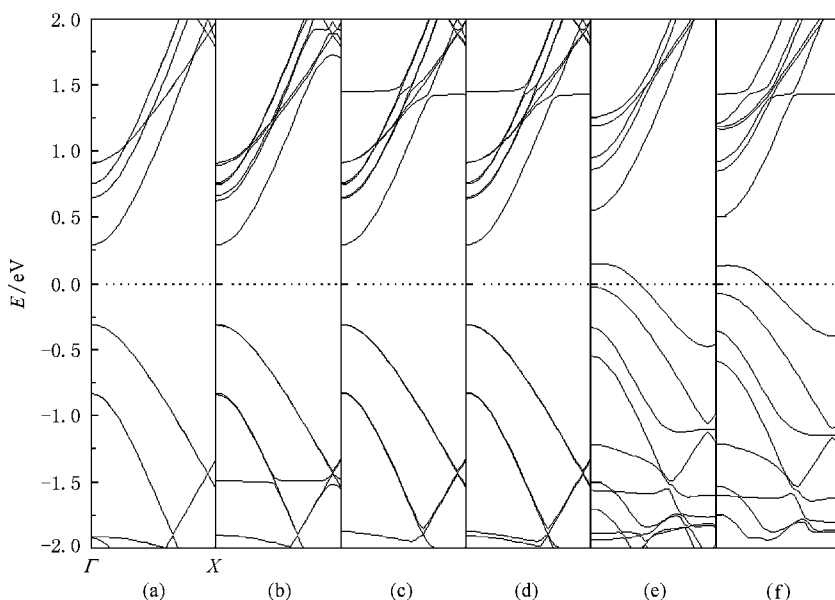


图 2 纯碳纳米管(a)、纯碳纳米管吸附 HCHO(b,c,d)、B 掺杂的纳米管(e)以及 B-HCHO- α (f)的能带结构图(Fermi 能级设在零点,如虚线所示)

计算表明,对于纯(8,0)碳纳米管,Fermi 能级处于带隙的中间位置,价带和导带之间有约 0.7 eV 的能隙,这是典型的理想半导体碳管特征. B 原子取代掺杂碳管后(图 2(e)),导致系统对称性降低,能带的简并度明显减小,并使体系的费米能级下降约 0.3 eV.由于硼原子的价电子数目比碳少一个,掺杂后所产生的受主态和碳管的 π 轨道发生杂化,在价带顶靠近费米能级的位置产生了一条空的掺杂子能带,并与费米能级发生交叉,容易使价带电子发生跃迁,从而在价带出现空穴,由此可提高 SWCNT 的导电能力.由图 2(b,c,d)可知,对于纯碳管吸附 HCHO 分子,系统的能带结构并没有明显变化,即吸附 HCHO 分子对纯碳管系统的电子结构影响不大.但是 B 原子取代掺杂的碳纳米管吸附 HCHO 分子后,费米能级下降 0.1 eV,从电子结构上看,B 在碳纳米管中的掺杂应属于 p 型掺杂,使(8,0)管由原来的典型半导体型转变为准金属型.当它与 HCHO 分子作用时,从 HCHO 分子向碳纳米管的电荷转移更加显著,从而进一步提高了纳米管的导电性能,使

B 掺杂碳纳米管发生了由半导体向导体型的转变.这与 Wang 等人的计算结果相符合^[14].因此,通过检测 B 原子掺杂碳纳米管吸附 HCHO 分子前后电学性质的变化,可望检测低浓度 HCHO 分子气体的存在.

本文进一步计算了 B 掺杂碳纳米管吸附 HCHO 分子的光学性能.图 3 给出了纯碳管(a)、B 掺杂碳管(b)、HCHO-O 碳管(c)和 HCHO-O 碳管(d)吸收系数图.计算结果表明,各吸附模型均出现不同的吸收,这一结果与 Yoichi 等^[17]对 CNTs 和 Machon 等^[18]对小管径 SWCNT 的计算结果相符,表明了碳纳米管对光学吸收各向异性的特征.从图 3 可以看出,碳管对于能量小于 9.0 eV 的光子完全没有吸收,在 15.0—19.0 eV 的范围内吸收剧烈降低,而在 20.3—32.9 eV 的高能区却出现了强烈的吸收,当能量大于 74.5 eV 时,所有的吸收系数为零.对碳管进行 B 掺杂后,无论有无吸收 HCHO 分子,吸收峰值减小,在 10.0—15.0 eV 范围内碳管的吸收峰增多,且在 10.1 eV 附近出现一杂质吸收峰.值得注意的是,在能量

小于 12.0 eV 的低能区,纯碳管和 HCHO-O 模型分别在 $E = 10.8$ eV 和 $E = 11.3$ eV 处存在两个吸收峰,B 掺杂后,这两个峰分别移动到 $E = 11.0$ eV 和 $E = 11.5$ eV 处,即向高能区移动.而且,令人感兴趣的是,当碳管吸收 HCHO 分子后,在能量为 17.2 eV 附近出现一极大峰(图 3(c)(d)箭头所示),而 B 掺杂后,该极大峰峰值增大(图 3(d)),我们认为该极大峰可以成为实验中鉴别碳管中是否含有 HCHO 分子吸附的特征峰.

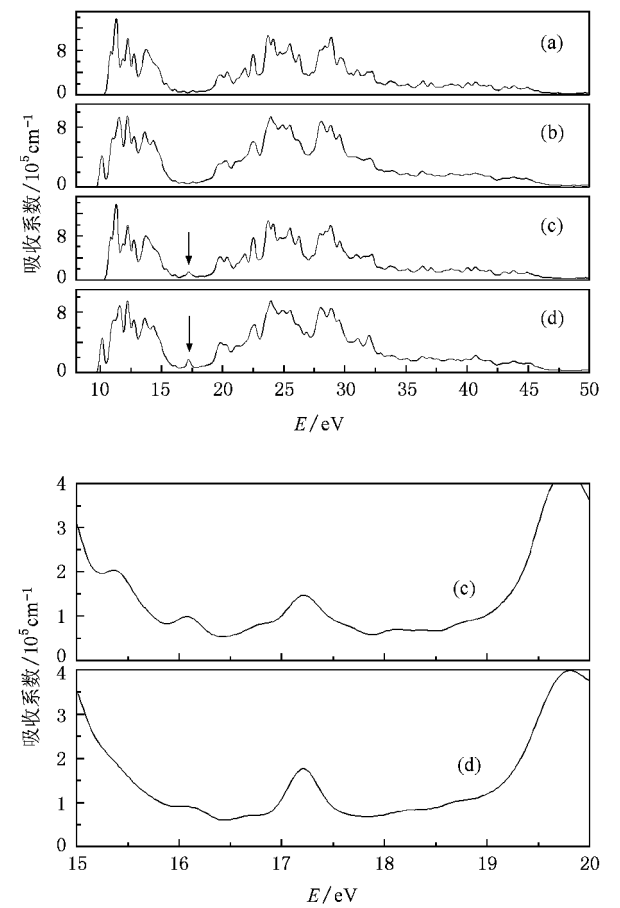


图 3 HCHO 分子吸附在理想碳纳米管和 B 掺杂纳米管的光吸收系数

另外,我们还计算了以上模型的反射系数,图 4 给出了纯碳管(a),B 掺杂碳管(b),HCHO-O 碳管(c)和 B-HCHO-O 碳管(d)的反射谱,从图 4 可以发现,引入 B 原子掺杂后,反射峰明显增多,能量大于 47.8 eV 时,所有碳管的反射系数几乎为零.在能量小于 12.0 eV 的低能区,纯碳管和 HCHO-O 碳管

在 $E = 10.7$ eV 和 $E = 11.3$ eV 出现两反射峰,B 掺杂后,这两个反射峰移动到 $E = 10.9$ eV 和 $E = 11.36$ eV 处.经对比发现,B 掺杂碳管吸附 HCHO 分子后,反射峰发生蓝移,且峰值明显减小,有趣的是,在能量为 17.2 eV 处,B 掺杂碳管吸附 HCHO 分子出现一极大反射峰,与吸收谱线相对应.

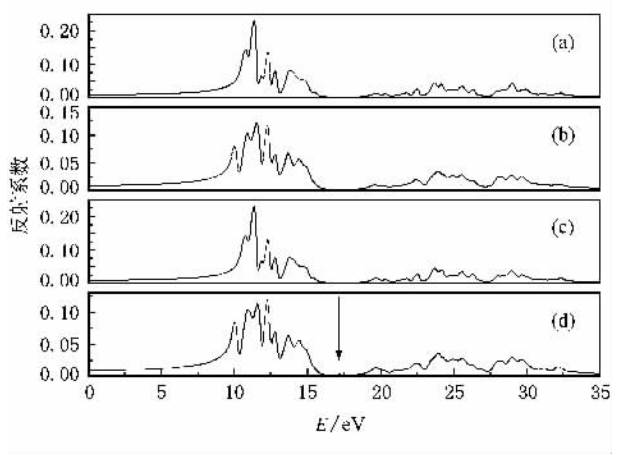


图 4 HCHO 吸附在纯碳纳米管和 B 掺杂碳纳米管的反射系数

通过以上分析表明,B 掺杂碳管吸附 HCHO 分子后,其吸收和反射光谱的变化有一定的相似性,与纯碳管相比,B 掺杂碳管吸附 HCHO 分子的吸收、反射峰增多,峰值减小,吸收、反射性能都有所降低,因此通过测定碳纳米管吸附 HCHO 分子光吸收和反射系数变化,可望制作检测 HCHO 分子的光学传感器件.这将在下一代光器件、光传感领域获得广泛应用.

4. 结 论

应用密度泛函理论研究了纯碳纳米管和 B 原子掺杂的碳纳米管吸附 HCHO 分子的光学性质,与纯碳纳米管相比,B 原子掺杂的碳纳米管对 HCHO 分子具有较强的敏感性,其束缚能大大增加,电荷转移更加显著.通过对吸收系数和反射系数进行分析表明,B 掺杂碳管吸附 HCHO 分子后,碳管的吸收峰和反射峰增多,峰值减小,且在低能区发生蓝移现象,在能量约为 17.2 eV 处均出现一特征峰.因此可望利用引入掺杂缺陷来制作检测 HCHO 分子的纳米传感器和光电器件.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Mei L W, Zhang Z H, Ding K H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1971 (in Chinese) [梅龙伟、张振华、丁开和 2009 物理学报 **58** 1971]
- [3] 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、张敦强、曹得财、安 博、丁富才、梁锦奎 2008 物理学报 **57** 7164]
- [4] Chen G D, Wang L D, An B, Yang M, Cao D C, Liu G Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1190 (in Chinese) [陈国栋、王六定、安博、杨敏、曹得财、刘光清 2009 物理学报 **58** 1190]
- [5] Law M, Kind H, Messer B, Kim F, Yang P D 2002 *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** 2405
- [6] Collins P G, Bradley K, Ishigami M, Zettl A 2000 *Science* **287** 1801
- [7] Liang J W, Hu H F, Wei J W, Peng P 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2877 (in Chinese) [梁君武、胡慧芳、韦建卫、彭 平 2005 物理学报 **54** 2877]
- [8] Kong J, Franklin N, Zhou C, Chapline M, Peng S, Cho K, Dai H 2000 *Science* **287** 622
- [9] Feng X, Irle S, Witek H, Morokuma K, Vidic R, Borguet E J 2005 *Am. Chem. Soc.* **127** 10533
- [10] Li J, Lu Y J, Ye Q, Cinke M, Han J, Meyyappan M 2003 *Nano Lett.* **3** 929
- [11] Goldoni A, Larciprete R, Petaccia L, Lizzit S J 2003 *Am. Chem. Soc.* **125** 11329
- [12] Peng S, Cho K, 2003 *Nano Lett.* **3** 513
- [13] Han W, Cumings J, Huang X, Bradley K, Zettl A 2001 *Chem. Phys. Lett.* **346** 368
- [14] Wang R X, Zhang D J, Zhang Y M, Liu C B 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 18267
- [15] Srivastva D, Menon M, Cho K 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2973
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [17] Yoichi M, Einarsson E, Edamura T, Maruyama S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 087402
- [18] Machon M, Reich S, Thomsen C 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155410

Study on the electronic structure and optical properties of B-doped single-walled carbon nanotubes for formaldehyde adsorption *

Zhang Li-Juan Hu Hui-Fang[†] Wang Zhi-Yong Wei Yan Jia Jin-Feng

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

(Received 6 March 2009 ; revised manuscript received 19 May 2009)

Abstract

The binding energy , electronic structures , optical absorption and reflection spectra of the formaldehyde (HCHO) adsorption on B-doped single-walled (8 , 0) carbon nanotubes have been investigated using density functional theory based on first principles. The calculated results show that the B-doped SWCNT is sensitive to HCHO , the binding energy increases , peaks in absorption and reflection spectra increase , the peak height decreases and shows blue shift in the lower energy region , and there appears a distinct peak in HCHO adsorption on B-doped carbon nanotubes at the energy of $E = 17.2$ eV. The results have been discussed theoretically. B-doped single-walled carbon nanotubes are expected to be used to design sensors and photoelectric device for monitoring formaldehyde.

Keywords : single-walled carbon nanotubes , formaldehyde , B-Doped , optical properties

PACC : 7125X , 3320

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

[†] Corresponding author. E-mail : gulf66958@hnu.cn