

氮掺杂手性碳纳米管的电子结构和 运输特性的理论研究*

魏燕 胡慧芳[†] 王志勇 程彩萍 陈南庭 谢能

(湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

(2010年4月12日收到; 2010年6月4日收到修改稿)

运用第一性原理的密度泛函理论, 结合非平衡格林函数, 研究了氮原子取代掺杂手性单壁(6,3)碳纳米管的电子结构和运输特性. 计算结果表明: 不同构形和不同数目的氮原子取代掺杂对手性碳管的运输性质有很复杂的影响. 研究发现, 氮原子掺杂明显改变了碳管的电子结构, 使金属型手性碳管的运输性能降低, 电流-电压曲线呈非线性变化, 而且运输性能随着杂质原子间间距的变化而发生显著改变. 在一定条件下, 金属型碳管向半导体型转变.

关键词: 手性单壁碳纳米管, 氮掺杂, 电子结构, 运输性能

PACS: 73.63.-b

1. 引言

碳纳米管自1991年被Iijima^[1]发现以来, 对于碳纳米管电子运输性质的研究一直是热点问题之一. 目前, 人们对于碳纳米管电子结构和运输性质的研究, 大多局限于非手性碳纳米管的情况. 事实上, 纳米管的生长更倾向于手性结构^[2], 很多电子运输实验也不可避免地在碳管手性未知的情况下进行. 因此, 手性碳纳米管运输性质的模拟对基于碳纳米管的分子器件研究具有重要意义.

单壁碳纳米管的物理特性均由其半径和手性决定^[3], 但碳管中的缺陷和杂质可使其特性发生变化^[4-7]. 因此, 在碳纳米管中掺杂非碳元素(如硼和氮)的研究已引起人们的广泛关注^[7-10]. 氮原子是理想的掺杂原子, 通过电弧蒸发法及电磁管溅射法^[11]等方法, 已合成氮原子掺杂的碳纳米管, 但有关氮原子掺杂对手性碳纳米管在非平衡条件下的运输性质及电子结构的影响报道较少. 本文利用第一性原理的密度泛函理论, 研究氮原子掺杂手性碳纳米管的电子结构和运输性质, 分析在相同掺杂浓度下, 不同的掺杂构形对碳管电子结构和运输性质的影响, 在此基础上分析了掺杂浓度的影响.

2. 理论模型和计算方法

本文采用密度泛函理论(DFT)结合实空间非平衡格林函数(NEGF)^[12]研究引入杂质原子对手性碳纳米管电子运输性质的影响. 以纯(6,3)手性碳纳米管为研究对象, 取所示结构(见图1)为一个超原胞(共84个原子). 经过结构优化后, 分别对其进行不同构形的取代掺杂并予以结构优化. 图1中给出了7种不同的掺杂构形中氮原子的位置. 1)在O格点用氮原子取代一个碳原子, 记为O型掺杂; 2)同时取代A和B格点上的碳原子, 记为AB型掺杂; 3)同时在B和C格点进行取代掺杂, 记为BC型掺杂; 4)同时在O和B格点进行取代掺杂, 记为OB型掺杂; 5)同时在O和C格点进行取代掺杂, 记为OC型掺杂; 6)同时在O和D格点进行取代掺杂, 记为OD型掺杂; 7)同时在O和E格点进行取代掺杂, 记为OE型掺杂. 每个掺杂构形分别构建成一个双探针体系^[13], 如图2所示. I区表示电极的缓冲区域, L(R), II区分别表示左(右)电极区和中心散射区. 黑色箭头是指运输方向. 其中中心散射区包括1个超原胞, 而左(右)电极则利用周期性边界条件将一个超原胞向左(右)无限延伸. 在计算中使用标准的

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB932700)、国家自然科学基金(批准号: 90923014, 10974050)和湖南省自然科学基金(批准号: 09JJ3101)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: guf6958@hnu.cn

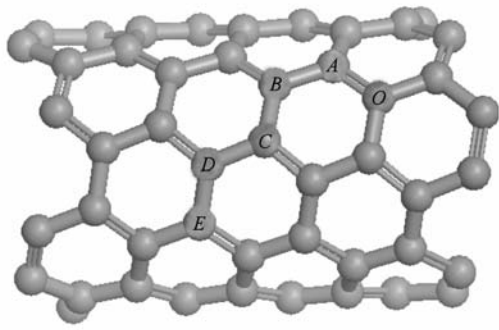


图1 (6,3)碳纳米管超原胞和氮原子掺杂位置示意图

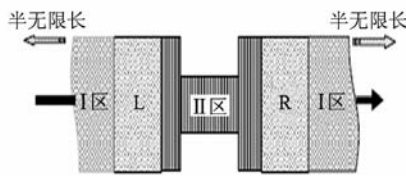


图2 双探针模型示意图

模方守恒赝势 (NCPP) 和局域密度近似的 Perdew-Zunger 交换关联泛函, 选取截断能为 100 Ry (1 Ry = 13.606 eV). 双探针模型中电流-电压的关系为

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} dE (f_l - f_r) T(E), \quad (1)$$

式中积分上下限 $\mu_{\min} = \min(\mu_l + eV_b, \mu_r)$ 和 $\mu_{\max} = \max(\mu_l + eV_b, \mu_r)$ 为外加偏压 V_b 下左电极化学势 $\mu_l + eV_b$ 和右电极化学势 μ_r 之间的最小值 (最大值), 其中 e 是电子电荷; $f_l(f_r)$ 是左 (右) 电极的分布函数.

(1) 式中透射系数 $T(E)$ 是电子能量 E 的函数

$$T(E) = 4 \text{Tr} [\text{Im}(\Sigma^l G^R \Sigma^r G^A)], \quad (2)$$

式中 $\Sigma^l(\Sigma^r)$ 是左 (右) 电极的自能; $G^R(G^A)$ 是推迟 (超前) 格林函数; $\{\mu_{\min}, \mu_{\max}\}$ 内电子输运总通道数 T_{tot}

$$T_{\text{tot}} = \sum_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} T(E). \quad (3)$$

在平衡状态下, 电导由器件 Fermi 能级处的透射系数求出

$$G(\mu) = G_0 T(\mu), \quad (4)$$

式中量子电导 $G_0 = (2e^2)/h \approx (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$.

3. 计算结果及讨论

氮原子引入碳纳米管后, 对碳纳米管的几何结构会产生较大的影响. O, OB, OC, OD, OE 五种构形

的碳管的几何结构影响主要是碳管键长的变化. $N-C$ 键长比掺杂前的 $C-C$ 键长要小, 这是由于氮原子比碳原子具有更强的氧化性, 所形成的化学键强于原有的 $C-C$ 键. 值得注意的是, 相邻位置的掺杂产生了明显的结构变化, 其中 AB 型中 $N-N$ 键的键长与纯碳纳米管的相同位置的 $C-C$ 键的键长相比增大了 0.041 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), 这导致氮原子向碳管外膨胀. 对 BC 型氮掺杂管进行优化后, 发现 $N-N$ 键断裂, 两氮原子间的距离为 2.174 \AA , 出现了一个类似由空位缺陷产生的结构 (如图 3 所示).

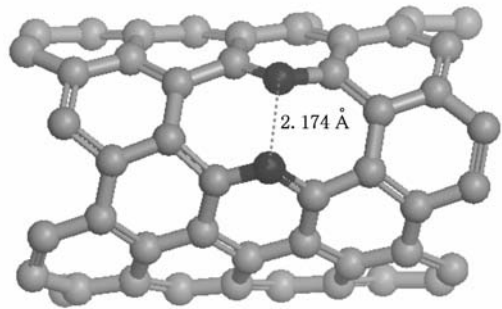


图3 BC型氮掺杂管弛豫后的结构

碳管几何结构的变化, 必定对其电子结构产生影响. 图 4 为纯碳管 (6,3) 和 7 种掺杂构形的能带结构 (K 空间均取从 Γ 点到 X 方向). 对于纯 (6,3) 碳管, 其最低导带和最高价带间有约 0.04 eV 的能隙, 表现为类金属特征. 氮原子的掺杂产生了新的杂质子能带, 能带的简并度降低. 对于 O, AB, OB, OC, OD, OE 构形, 其 Fermi 能级升高, 而 BC 型的 Fermi 能级却没有发生改变. 在 OB, OC, OD, OE 型掺杂的能带结构中, 靠近价带的一条掺杂子能带变化趋势相似, 电子迁移率均为正值, 其中 OE 型的带宽最大, 非定域性最强. 在 O 型结构中, 生成了一条掺杂子能带, 该子能带与 Fermi 能级相交, 而在两个氮原子取代掺杂的 OB, OD, OE 型中均形成了两条与 Fermi 能级相交的掺杂子能带. 值得注意的是, AB, OC 型只有靠近导带的一条掺杂子能带与 Fermi 能级相交, BC 型掺杂子能带与 Fermi 能级无交点. 对于在相邻位置取代掺杂的 AB, BC 型, Fermi 能级附近的子能带带宽明显大于其他掺杂构形, 其掺杂子能带形状也与其他掺杂构形不同, 对于 AB 型, 靠近导带的一条掺杂子能带向 π^* 带弯折, 但并没有和 π^* 带相交, 位于价带的一条掺杂子能带中能量最低的一个折点位于 $K = 0.06133$ 处, $K \geq 0.06133$ 时电子迁移率为正值. 有趣的是 BC 构形中两条掺

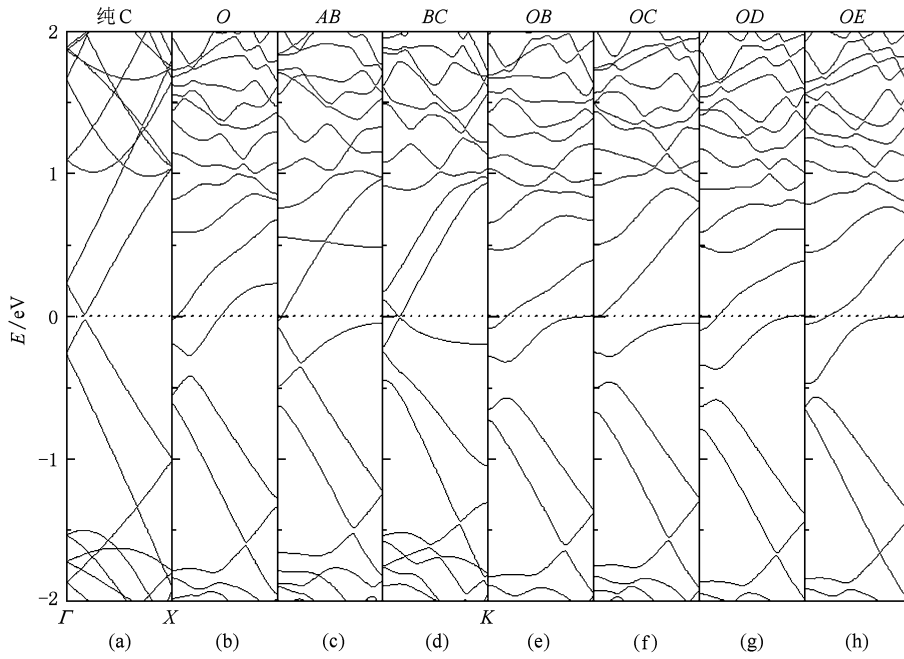


图4 纯碳管和掺杂管的能带结构 Fermi 能 $E_F = 0$ eV(如虚线所示). (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) 分别指纯(6,3)和 O, AB, BC, OB, OC, OD, OE 型掺杂管的能带结构

杂子能带的形状与纯碳管的 π 和 π^* 带的形状相似, 带隙为 0.0134 eV, 位于价带的掺杂子能带向

Fermi 能级弯曲且能量最高的一个折点在 $K = 0.0446$ 处, $K \geq 0.0446$ 电子迁移率为负值.

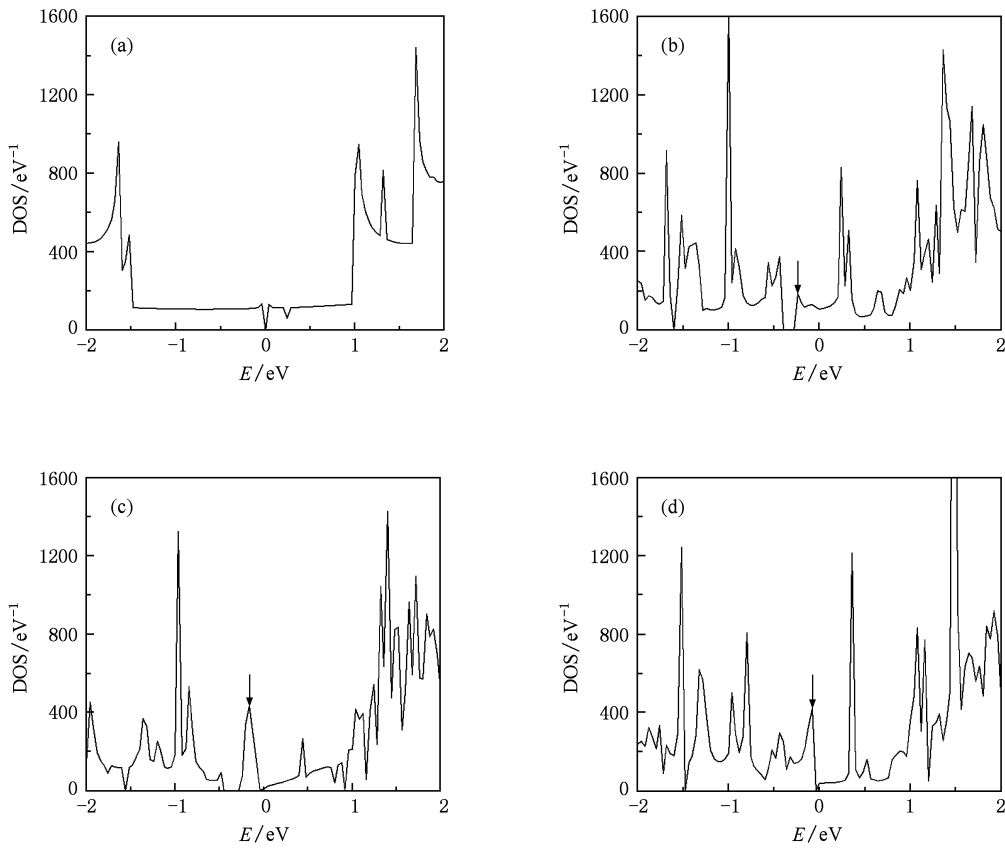


图5 纯碳管和掺杂管的态密度图 (a), (b), (c), (d) 分别代表纯(6,3)碳管和 O, OC, AB 型

图 5 给出了纯(6,3)碳管和 O, AB, OC 构形的电子态密度曲线. 对于纯碳管(见图 5(a)), 其态密度(DOS)图中出现了显著的范-霍夫(Van-Hove)特征峰, 在 Fermi 能级和 $E = 0.24 \text{ eV}$ 处出现了两个态密度谷. 相对于纯碳管, 掺杂结构的态密度发生了显著的变化. 对于掺杂构形 O 和 OC , 均在 Fermi 能级下方 $-0.4 \text{ eV} \leq E \leq -0.28 \text{ eV}$ 区域出现了一个明显的态密度隙. OC 和 AB 型在 Fermi 能级附近 $E = -0.04 \text{ eV}$ 处均存在一个态密度谷. 更为重要的是, 这三种掺杂构形的 DOS 曲线中, 在 Fermi 能级附近均出现了一个态密度峰(如图 5 中箭头所示), 并且峰值的大小随着氮原子浓度的增加而增大. 本文分析认为, 以上三个掺杂模型在 Fermi 能级附近形成了较强的定域态, 这将严重影响电子的跃迁, 因此影响电子的输运性能.

电子结构的变化必然导致体系输运特性的改变. 图 6 给出了纯碳管和掺杂碳管在零偏压下的透射系数曲线, 其中 Fermi 能级为电子能量零点. 在没有偏压作用时, 纯(6,3)碳管有约 0.04 eV 的透射隙, 与其能带结构中的能隙相对应, 并且在 $E = 0.24 \text{ eV}$ 处有一个透射谷. 除此之外在 Fermi 能级附近透射系数为 2, 说明 Fermi 能级附近电子输运为两个量子通道的弹道输运. 此后随着电子能量绝对值增大, 透射系数呈整数倍增大, 说明能量达到一定数值后, 电子通道数目增多. 在 Fermi 能级以下, 曲线表现为步长为 2 的阶梯状变化. 在 Fermi 能级以上, 透射系数以步长不等的阶梯状递增, 这是纯碳管的能级简并所致.

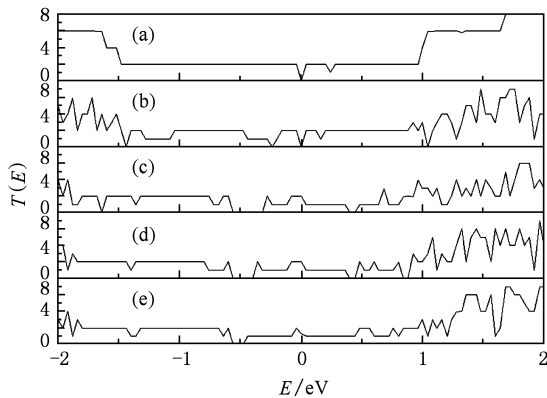


图 6 纯碳管和掺杂碳管在零偏压下的总透射 (a), (b), (c), (d), (e) 分别代表纯(6,3)碳管和 BC, OB, OD, OE 型

在没有偏压作用时, BC, OB, OD 和 OE 型相对于纯碳管透射发生了明显的变化: $T(E)$ 曲线的“台

阶”特征减弱, 量子化特征几乎都被破坏; 透射系数减小, 透射曲线呈现夹杂了平台的不规则变化, 且平台的步长大多降为 1, 在 Fermi 能级以下区域的透射系数比 Fermi 能级以上区域减小得更明显, 在 $E \geq 1 \text{ eV}$ 区域, 这几种掺杂构形均出现不规则变化的透射峰, 其中 OE 型的透射峰中夹杂一些小平台. 对于 OB, OD 和 OE 型, 在 Fermi 能级下方, 出现了明显的透射隙. 有趣的是在这三种构形中, 透射隙随两个掺杂氮原子之间碳原子数的增加而减少, 并且依次递减 0.08 eV . 相比其他掺杂构形, 我们发现 BC 型体系透射系数的下降幅度小, 没有出现明显的透射隙, 但是在 Fermi 能级, $E = -0.24 \text{ eV}$ 处透射系数为零和在 $E = 0.16 \text{ eV}$ 处出现一个透射为 1 的透射谷, 以及在 $-0.44 \text{ eV} \leq E \leq -0.28 \text{ eV}$ 区域存在一个透射系数为 1 的平台, 此外在 $-1.0 \text{ eV} \leq E < 1.0 \text{ eV}$ 区域透射系数为 2.

值得注意的是, O, AB, OC 构形的透射系数大幅度下降. 分析认为, 由于杂质原子的存在增加了体系的无序度导致部分电子态定域化, 在 Fermi 能级附近产生了缺陷态. Zhou^[14] 等认为, 当 $E = E_d$ (E_d 称为缺陷态, 对应于 Fermi 能级附近出现态密度峰值的位置) 时发生共振散射, 此时电子通道或者完全关闭, 或者完全导通. O, OC, AB 型处于缺陷态时(图 5 中 $E_d = -0.24 \text{ eV}$ (O 型), $E_d = -0.16 \text{ eV}$ (OC 型), $E_d = -0.08 \text{ eV}$ (AB 型)), 导电通道完全被封闭, 在 E_d 处形成了一个定域态. Gómez-Navarro 等^[15], Nordlund 和 Hakonen^[16] 在实验中也观察到低浓度的缺陷导致金属型单壁碳纳米管的量子电导明显减少的现象, 得出系统处于强烈的安德森定域态的结论. 本文所得结果与这些结论相符合.

本文还计算了纯(6,3)碳管和 7 种掺杂构形下

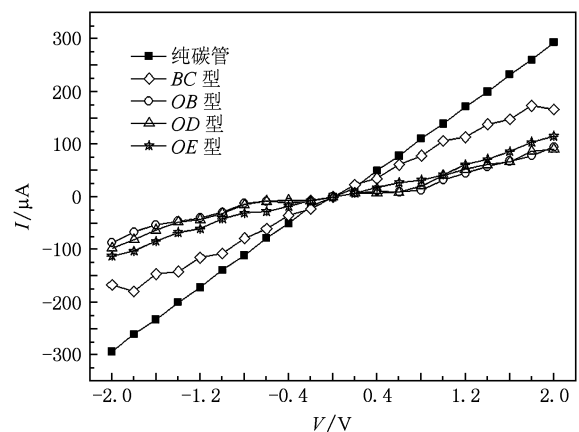


图 7 (6,3)碳管掺杂前后的 $I-V$ 特性曲线

的 I - V 特性曲线. 如图 7 所示, 纯碳管呈现典型的金属性特征, 随着偏压的增加, 电流几乎呈线性增加. 随着杂质的引入, 在同一偏压下, 各种掺杂构形的电流要比纯(6,3)管小, 纯碳管的电流几乎是掺杂管 OB , OD , OE 型最大电流的 2.5 倍, BC 型比其他构形电流都要大, 但比纯碳管小, 说明引入杂质导致电子输运性能降低, 金属性减弱. 对于 OB , OD , OE 型, 其 I - V 特性曲线的变化趋势相同: 电流随着电压的增长呈非线性增长, 电流的增大不是对称的, 正偏压下的电流要比负偏压下大, 这种不对称性是由于加偏压后透射呈现非对称性特征所致. 其中 OB , OD 的 I - V 特性曲线的形状更相似, 分析认为所选取的 B , D 是同一类型的格点, 而 E 属于另一类型的格点. BC 型在 $|V| \leq 1.8$ V 区域内呈线性变化, 该结构中(见图 3)氮原子仅仅和两个碳原子形成化学键而剩余一个 p 电子贡献给了碳管原有的 π 电子体系, 故其输运性能相比于其他掺杂构形要好. 但是, 经过氮原子掺杂后, O , AB 和 OC 型在 -2 — 2 V 偏压范围内得到的电流都为 0, 发现碳管由金属型转变成半导体型, 这与前面的能带、态密度和透射系数分析结果一致. 我们得到的结论与 Xu 等^[17]的研究结果相符合.

本文进一步研究了纯(6,3)碳管和掺杂管的微分电导. 由图 8 可知纯碳管的微分电导具有很好的对称性, 加上一个很小的偏压, 微分电导就会出现大幅增加, 并且随着偏压绝对值的增加, 当 $|V| \geq 0.4$ V 时, 微分电导会出现周期为 0.4 V 的有规律的震荡. 引入杂质原子后, 微分电导的对称性被破坏, 且出现比较大的震荡. 其中 OB , OD 型微分电导曲线在 -1.4 V $\leq V \leq 1.6$ V 区域比较相似, 这与其能带结构和 $T(V, E)$ 在 Fermi 能级附近分布比较相似是对应的, 当 $|V| \geq 0.6$ V (OB 型) 和 $|V| \geq 0.4$ V (OD 型) 时, OB , OD 构形的微分电导曲线出现较大幅度的震荡. 对于 OE 型, 则在 $|V| \geq 0.8$ V 时才出现较大幅度震荡. 值得注意的是, OB 型在 ± 0.6 V, OD 型在 ± 0.4 V 出现了负微分电导 (NDC). BC 型微分电导曲线的震荡周期与纯碳管相同, 但震荡

幅度比纯碳管要大, 当偏压为 ± 2.0 V 时, 出现了剧烈震荡, 并且在此时出现了较大的负微分电导. 研究认为, 在外场的作用下, 电极的载流子能带, 特别是杂质能带的对齐或错位, 将导致电子通道被打开或者关闭, 从而使掺杂管产生了负微分电导现象. 这与 Kaun 等^[18]的分析研究是一致的.

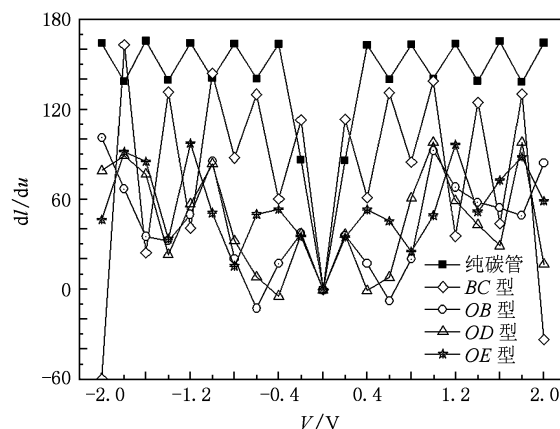


图 8 纯碳管和掺杂管的微分电导曲线

4. 结 论

综上所述, 本文运用第一性原理的密度泛函理论结合非平衡格林函数计算了氮掺杂手性(6,3)管的电子结构和输运性质. 发现掺杂氮原子后: 1) Fermi 能级升高, 能带结构的简并度明显降低, Fermi 能级附近子能带的带宽减小, 除 BC 型外, 其他类型的杂质能带均和 Fermi 能级相交; 2) 碳管金属性降低, OB , OD , OE 型的 I - V 特性曲线的变化趋势相同, 其电流随着电压的增长呈非线性增加, BC 型在 $|V| \leq 1.8$ V 区域内呈线性变化, OB , OE 和 BC 型均出现了负微分电导现象; 3) 对于 O , AB 和 OC 型, 在 Fermi 能级附近形成了较强的定域态, 使碳管由金属型转变为半导体型. 可见氮原子掺杂使(6,3)碳管的输运性能降低. 在一定条件下, 将发生金属型向半导体型的转变. 这为调控基于碳纳米管的电子元器件提供了可行的途径.

[1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
 [2] Liu Z J, Zhang Q, Qin L C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 245413
 [3] Saito R, Dresselhuas M S, Dresselhuas G 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press) pp35—123

[4] Zeng H, Hu H F, Wei J W, Xie F, Peng P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4822 (in Chinese) [曾 晖、胡慧芳、韦建卫、谢芳、彭 平 2006 物理学报 **55** 4822]
 [5] Peng S, Cho K 2003 *Nano Lett.* **3** 513
 [6] Ni M Y, Wang X L, Zeng Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 357

- [7] Zhang L J, Hu H F, Wang Z Y, Wei Y, Jia J F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 527 (in Chinese) [张丽娟、胡慧芳、王志勇、魏燕、贾金凤 2010 物理学报 **59** 527]
- [8] Kang H S, Jeong S 2004 *Phys. Rev. B.* **70** 233411
- [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] Min Y S, Bae E J, Kim U J, Lee E H, Park N, Hwang C S, Park W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 043113
- [11] Kudashov A G, Okotrub A V, Yudanov N F, Romanenko A I, Bulusheva L G, Abrosimov O G, Chuvilin A L, Pazhetov E M, Boronin A I 2002 *Phys. Solid State* **44** 652
- [12] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [13] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [14] Zhou T, Wu J, Duan W H, Gu B L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205410
- [15] Gómez-Navarro C, De Pablo P J, Gómez-Herrero J, Biel B, Garcia-Vidal F J, Rubio A, Flores F 2005 *Nat. Mater.* **4** 534
- [16] Nordlund K, Hakonen P 2005 *Nat. Mater.* **4** 514
- [17] 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
- [18] Kaun C C, Larade B, Mehrez H, Taylor J, Guo H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 205416

Theoretical research on the electronic structure and transport properties of nitrogen doping chiral carbon nanotubes*

Wei Yan Hu Hui-Fang[†] Wang Zhi-Yong Cheng Cai-Ping Chen Nan-Ting Xie Neng

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

(Received 12 April 2010; revised manuscript received 4 June 2010)

Abstract

Using density functional theory and nonequilibrium Green's function, the electronic structure and transport properties of chiral (6, 3) single-walled carbon nanotubes substituted by nitrogen atoms were investigated. The results show that the configurations and the concentration of the doped atoms have complicated effects on the transport properties of the chiral single-walled carbon nanotubes. The electronic structures of the carbon nanotubes are changed obviously. The transportation properties are degraded by the doping of nitrogen atoms and change significantly with the positions of impurity atoms in the structure. The currents-voltage curve shows nonlinear variation. Under certain conditions the metallic single-walled carbon nanotubes may be converted into semiconductors.

Keywords: chiral single-walled carbon nanotubes, nitrogen doping, electronic structure, transportation properties

PACS: 73.63.-b

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CB932700), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90923014, 10974050) and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 09JJ3101).

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