

C在不同位置掺杂(n, n)型BN纳米管的 密度泛函研究*

王艳丽[†] 苏克和 颜红侠 王欣

(西北工业大学理学院应用化学系, 空间应用物理与化学教育部重点实验室, 西安 710072)

(2013年9月8日收到; 2013年11月1日收到修改稿)

用密度泛函 B3LYP/3-21G(d) 方法, 并利用周期边界条件, 研究了 C 原子在不同位置掺杂的 (n, n) 型 BN 纳米管的结构与性质. 揭示了几何结构特征、能量、稳定性和能带结构的变化规律. 研究了 C 原子在 B 位或 N 位置分别掺杂的 BN 纳米管的模型 (掺杂浓度 $x = 1/(4n)$, $n = 3-9$), 部分 B 位掺杂管发生了变形, 而所有 N 位掺杂管则几乎不变形, 而且 N 位比 B 位的掺杂能更低 (管更稳定), B 位掺杂管的能隙为 1.054—2.411 eV, N 掺杂管的能隙为 0.252—1.207 eV, 所有掺杂管都是半导体, 所有掺杂管都具有直接带隙.

关键词: 掺杂, 碳纳米管, 周期边界条件, 能带结构

PACS: 61.46.Np, 81.07.De

DOI: 10.7498/aps.63.046101

1 引言

硼碳氮 (B-C-N)^[1] 层状材料可认为是石墨和 BN 的混合物. 与石墨相仿, B-C-N 层状材料也可生成纳米管, 这类纳米管也可认为是碳纳米管 (CNT) 与 BN 纳米管 (BN-NT) 的混合物. 事实上, 实验已经证实了 B-C-N 纳米管的存在^[2]. 理论和实验已证实 BC₂N 纳米管具有半导体性质^[3], 能隙为 2 eV, BC₂N 纳米管还可成为有效的蓝光和紫外光发射器^[4,5]. 文献^[6, 7]研究了 BC₂N 体系倾向于分裂为纯的 C 和 BN 区域的 B-C-N 体系.

Azevedo^[8]研究了 C 在不同的位置掺杂的 BN-NT, 表明掺杂管的电子结构与形变结构无关, 而与 C 原子的掺杂方式有关. 文献^[9]研究 C 原子掺杂的 (10, 0) 型 BN 纳米管得出, 体系中若没有 C—C 键, 就会产生自旋极化, 掺杂体系可能会有微弱的磁性. C 掺杂的 (9, 0) BN 纳米管, 发现 H 原子更易于吸附在 C 位上, 而在纯的 BN 纳

米管上, H 更易吸附在 B 原子上^[10]. Mirzaei^[11]计算所得的 C 在不同位置掺杂所得 (4, 4)BN 纳米管的 N 位掺杂的核磁共振 (NMR) 特征变化较大, 而 B 位掺杂几乎没什么变化. 文献^[12]利用 C 原子簇模型研究了 C 分别在 B 位和 N 位掺杂的 BN 纳米管, 得出 C 在 B 位掺杂的模型为宽带隙半导体, 而在 N 位掺杂的模型为窄带隙半导体.

本小组研究的 (n, n) 型 CNT, BN-NT 以及一些 B-C-N 纳米管表明^[13-15], 纳米管的导电性随着 n 呈现出一定规律, 并发现在 B-C-N 纳米管最稳定结构的特征是碳纳米管中掺杂了平行于管轴的 -B-N-B-N-直链, 这种管具有典型的半导体特征^[15]. 而在 BN 纳米管中, C 原子于 -B-N-B-N-直链上分别在 B 位或 N 位上取代的模型, 其结构和性能还是未知的, 尤其是随管径的变化规律未见报道. 本文研究 C 原子在 B 或 N 位掺杂 (n, n) BN 纳米管 ($n = 3-9$) 模型的几何结构、掺杂能量和能带结构特征.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50572089) 和西北工业大学基础基金 (批准号: JC201269) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: wangyanli@nwpu.edu.cn

2 计算方法与模型

本文用密度泛函 B3LYP 方法和 3-21G* 基组, 并利用周期边界条件 (PBC) 模拟两端开口的纳米管超长结构^[16], 研究了 C 原子分别在不同的位置 (即在 B 位或 N 位) 替换掺杂 (n, n) BN 纳米管 ($n = 3-9$) 的结构. 研究中选取一个原胞中的 1 个

原子被取代的模型; 为保持重复单元的电中性, 选取 2 个原胞为模型的最小重复单元.

3 结果与讨论

3.1 结构变形与参数

C 原子在 B 或 N 位掺杂 (n, n) BN 纳米管 ($n = 3-9$), 掺杂浓度为一个原胞中掺杂一个 C 原子, 即

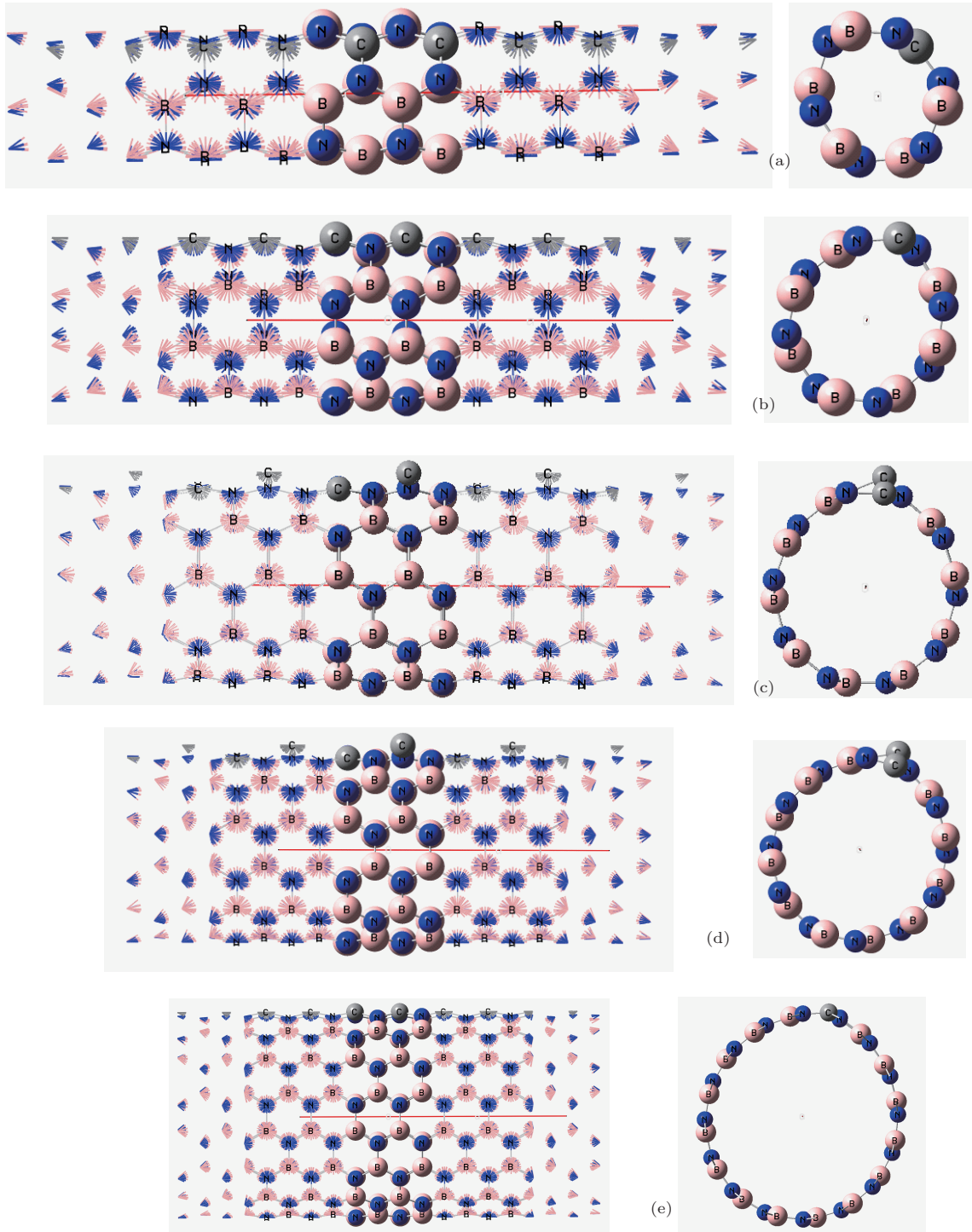


图1 C原子在B位掺杂扶手椅型 (n, n) BN 纳米管的管状和横截面结构 (a) (3, 3) 管; (b) (4, 4) 管; (c) (5, 5) 管; (d) (6, 6) 管; (e) (8, 8) 管; 实心原子表示一个原胞中的原子

掺杂比例为 $x = 1/(4n)$; 采用两个原胞作为一个模型的重复单元. C原子在B原子位置替换掺杂(n, n) BN 纳米管的结构如图 1 所示, 结构参数如表 1 所列.

表 1 数据表明, 平键键长 $L_1(X-C)$ (X 代表 B 或 N 原子, 下标 1 表示键与轴垂直) 总是比斜键键长 $L_2(X-C)$ (下标 2 表示键和轴不垂直, 与轴倾斜) 要长. 有些模型中的两个原胞中, 掺杂 C 原子的平键键长 $L_1(X-C)$ 或斜键键长 $L_2(X-C)$ 并不相等, 故分别表示为 $L_1(X-C_1)$ 和 $L_1(X-C_2)$ 或

$L_2(X-C_1)$ 和 $L_2(X-C_2)$; 因此这些模型中, 掺杂 C 原子的两管的管径也不同, 以 D_1 和 D_2 分别代表掺杂 C 原子较大和较小的管径. 当 $n = 3, 5, 6$ 时, 因两原胞中的 N—C 键的两个 L_1 键长不相等, 两个 L_2 键长也不相等, 则 B 位掺杂 (C_B -doped) 的 BN 纳米管的 D_1/D_2 为 1.118, 1.077 和 1.067; 而当 $n = 4$ 时和 $n = 7-9$ 时, C_B -doped 纳米管的 $D_1/D_2 = 1$, 两管径并无差别. 而所有 N 位掺杂 (C_N -doped) 的 BN 纳米管, 两个原胞中的同类 B—C 键键长几乎没差别, 两管径也相等, 即 $D_1/D_2 = 1$.

表 1 用 PBC-B3LYP/3-21G(d) 方法优化的 (n, n) 型 C 在 B 位和 N 位掺杂的 BN 纳米管的结构参数 ($X = B, N$, 参数下标的数字表示原子的序号, 对应于图 1 上的原子标号)

掺杂位置	n	$D(X-C_1)$	$D(X-C_2)$	D_1/D_2	$L_1(X-C_1)$	$L_1(X-C_2)$	$L_2(X-C_1)$	$L_2(X-C_2)$	\bar{a}	Mülliken	Mülliken
		/nm	/nm		/nm	/nm	/nm	/nm	/nm	(C ₁)	(C ₂)
B	3	0.4842	0.4330	1.118	0.1402	0.1587	0.1390	0.1638	0.5052	0.698	0.272
B	4	0.6030	0.6031	1.000	0.1473	0.1473	0.1438	0.1473	0.5039	0.553	0.553
B	5	0.7188	0.7747	1.077	0.1402	0.1541	0.1382	0.1628	0.5050	0.766	0.281
B	6	0.9227	0.8645	1.067	0.1401	0.1533	0.1381	0.1624	0.5051	0.775	0.281
B	7	1.0394	1.0394	1.000	0.1456	0.1456	0.1430	0.1466	0.5047	0.586	0.586
B	8	1.1845	1.1844	1.000	0.1453	0.1453	0.1465	0.1429	0.5048	0.592	0.592
B	9	1.3150	1.3150	1.000	0.1450	0.1450	0.1444	0.1444	0.5050	0.601	0.601
N	3	0.4321	0.4321	1.000	0.1577	0.1577	0.1493	0.1537	0.5118	-0.818	-0.818
N	4	0.5836	0.5837	1.000	0.1581	0.1581	0.1501	0.1501	0.5107	-0.833	-0.833
N	5	0.7187	0.7186	1.000	0.1570	0.1571	0.1493	0.1533	0.5089	-0.857	-0.857
N	6	0.8655	0.8655	1.000	0.1577	0.1577	0.1499	0.1499	0.5090	-0.865	-0.865
N	7	1.0004	1.0004	1.000	0.1575	0.1576	0.1491	0.1508	0.5085	-0.876	-0.876
N	8	1.1451	1.1468	1.000	0.1577	0.1573	0.1500	0.1496	0.5082	-0.880	-0.889
N	9	1.2683	1.2683	1.000	0.1574	0.1574	0.1498	0.1498	0.5080	-0.892	-0.892

原子的 Mülliken 电荷也列入表 1 中. 由表 1 可见, 在 BN-NT 及其 C 掺杂管中, Mülliken (B) 总是为正值, 而 Mülliken (N) 总是为负值; C 在 B 位掺杂的模型中, C 与 3 个 N 原子相连, Mülliken (C) 原子的原子电荷为正值; 而 C 在 N 位掺杂的模型中, Mülliken (C) 为负值, 与 B, C 和 N 原子的电负性 2.04, 2.55 和 3.04 相一致 (Pauling scale)^[17]. 当 $n = 3, 5, 6$ 时, 两个原胞中的 C 原子的 Mülliken 值并不相同, 这与两原胞的结构变形 (结构参数) 不同是一致的, 其他模型中两个 C 原子的 Mülliken 值相同, 并随着 n 的增大而增大. 所有 C 原子的 N 位掺

杂管, 两个原子的 Mülliken 电荷值都相同, 并随着 n 的增大, Mülliken (C) 的绝对值增大. 可以看出, 两个原胞中的 C 原子的 Mülliken 值是否相同是与模型的结构变形是否一致相统一的.

3.2 能量和掺杂能

C 原子于 B 位或 N 位掺杂 BN-NT 的 B-C-N 纳米管模型, 稳定性可用掺杂能量 (ΔE_d) 来衡量. 定义掺杂能量 (ΔE_d) 为一个单元模型的每个原子在掺杂前后能量变化的平均值:

$$\Delta E_d = [E_{d,B-C-NNT} - E_{CNT}]$$

$$+ (n_{\text{atom}} - y)E_{C \text{ atom}} - (xE_{B \text{ atom}} + zE_{N \text{ atom}})]/n_{\text{atom}}, \quad (1)$$

(1) 式中 $E_{d,B-C-N \text{ NT}}$ 和 E_{CNT} 分别代表三元体系 B-C-N 纳米管和未掺杂 CNT 单元模型的能量; $E_{B \text{ atom}}$ 和 $E_{N \text{ atom}}$ 和 $E_{C \text{ atom}}$ 分别代表 B, N 和 C 原子的能量, n_{atom} 表示原胞中所含原子数目. 在本文中, 一个单元模型包含了两个原胞, 掺杂能量 (ΔE_d) 与 n 的关系如图 2 所示, 数据列于表 2 中.

从图 2 可以看出, 对于相同的 n , B 位掺杂模型的掺杂能量 ΔE_d 比 N 位掺杂要大, 说明 N 位掺杂构型更稳定, 掺杂也更容易. 当 n 较小时, B 位与 N 位掺杂管的 ΔE_d 相差较大, 如 $n = 3, 4$ 时, 两者相差分别为 0.158 和 0.124 eV·atom⁻¹; 随着 n 的增大, 两者的相差值减小. 当 $n = 9$ 时, 两值相差减小为 0.056 eV·atom⁻¹.

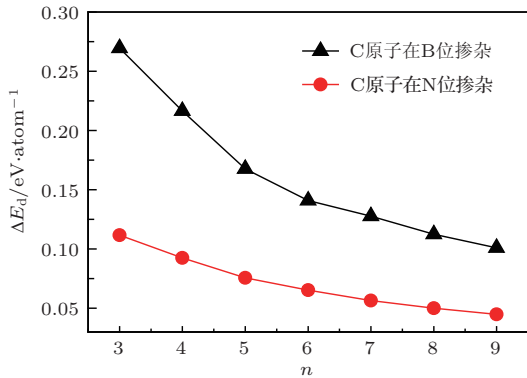


图2 PBC-B3LYP/3-21G(d) 方法计算的 C 原子取代 B 位或 N 位的 B-N-C 纳米管的掺杂能 ΔE_d 与 n 的关系

表2 C 原子取代 B 位或 N 位的 B_xN_yC_z 纳米管的掺杂能量 [(1) 式]

NT 模型 (n, n)	ΔE_d [C _{B-doped}] /eV·atom ⁻¹	ΔE_d [C _{N-doped}] /eV·atom ⁻¹
(3, 3)	0.270	0.112
(4, 4)	0.216	0.092
(5, 5)	0.168	0.076
(6, 6)	0.141	0.065
(7, 7)	0.127	0.056
(8, 8)	0.112	0.050
(9, 9)	0.101	0.045

3.3 能带结构特征

C 原子在 B 位或 N 位掺杂的 BN 纳米管的一维能带结构如图 3 所示 (当 $n = 7-9$ 时, 能带结构相仿, 因此只例举了 $n = 3-6, 8$ 能带图). 图中绘出

了 5 条最高占据轨道 (实线) 和 5 条最低非占据轨道 (虚线) 的能带, 对应的能隙如表 3 所列.

结果表明, 当 n 较大时, 能带结构有不程度的兼并. C 原子无论在 B 位还是在 N 位的掺杂模型 ($n = 3-9$), 能隙的类型都是直接带隙, 即两端未封口超长纳米管的一维晶体模型, 其能带结构的晶体最高占据轨道 (HOCO) 导带低与晶体最低非占据轨道 (LUCO) 价带顶对应同一个 k 点, 且这一点都对应于图中的 X 点. 对于相同的 n , 所有 B 位掺杂 (C_{B-doped}) 的能隙比 N 位 (C_{N-doped}) 大. 当 $n = 3, 5, 6$ 时, B 位掺杂管为宽带隙半导体, 能隙分别为 2.411, 2.345 和 2.305 eV, 是宽带隙半导体; 其他的 $n = 3-8$ 的 B 位掺杂管能隙值在 0.937—1.054 eV 之间, 为典型的半导体. 这个结果与当 $n = 3, 5, 6$ 时所得 C 原子的 Mulliken (C) 原子电荷不同于其他模型是一致的. 当 $n = 3-8$ 时, 所有 N 位掺杂管 (C_{N-doped}) 都是典型的半导体, 能隙值在 0.171—1.207 eV. 当 $n = 9$ 时, B 位和 N 位掺杂管都是金属管, 两值相近, 为 0.057 eV. 而 $n = 7-9$ 的 B 位掺杂管和 N 位掺杂管都为典型半导体, 对于相同的 n , 所有 B 位掺杂管的能隙比 N 位掺杂大, 所得结论与文献 [12] 相似, 即 B 位掺杂的模型比 N 位掺杂的带隙宽.

有趣的是, B 位掺杂的 $n = 3$ 的管的能隙值比 $n = 4$ 的管明显大, 高出 1.3 eV, $n = 5, 7$ 的管的能隙值分别比 $n = 6, 8$ 稍大, 能隙值体现出与 n 的奇偶有关的特征, 而 B 位掺杂管这一特征更加明显, $n = 3, 5, 7$ 的管的能隙值分别比 $n = 4, 6, 8$ 的管高出 1.0, 0.8, 0.4 eV, 能隙值体现出与 n 的奇偶明显相关的特征. 这与几何结构变化的规律一致, 是掺杂原子改变了 C 原子的电子散射中心的变化特征所致.

4 结 论

本文用 B3LYP/3-21G(d) 密度泛函方法, 并利用周期边界条件, 研究了 C 在不同位置掺杂的 (n, n) 型 BN 纳米管 (掺杂比例 x 为 1/20) 的几何结构、掺杂能量和能带结构. 主要结论如下:

1) 当 $n = 3, 5, 6$ 时, B 位掺杂 BN 纳米管的两原胞中的结构参数如 N—C 键长并不相等; 而当 $n = 4$ 和 $n = 7-9$ 时, B 位掺杂管的结构参数并无

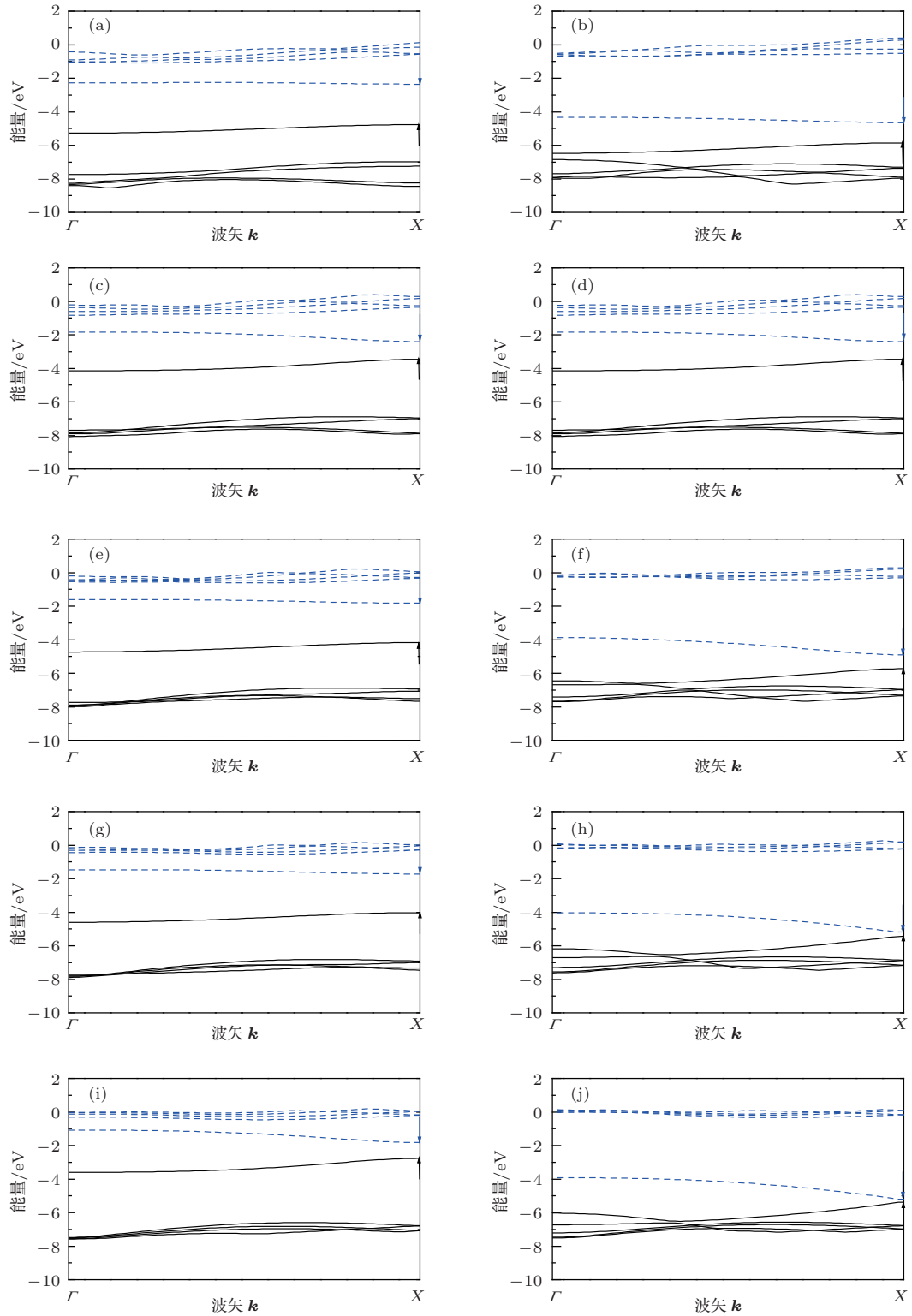


图3 C在B或N位掺杂的 (n, n) BN-NT模型的能带结构[PBC-B3LYP/3-21G(d)] 实线为满带, 虚线为空带, 各绘制5条, k 点为波矢 k 的取值数; LUMO的最大值、HOMO的最小值和能隙 E_g 用箭头标出 (a) C_B -doped (3, 3) BN-NT; (b) C_N -doped (3, 3) BN-NT; (c) C_B -doped (4, 4) BN-NT; (d) C_N -doped (4, 4) BN-NT; (e) C_B -doped (5, 5) BN-NT; (f) C_N -doped (5, 5) BN-NT; (g) C_B -doped (6, 6) BN-NT; (h) C_N -doped (6, 6) BN-NT; (i) C_B -doped (8, 8) BN-NT; (j) C_N -doped (8, 8) BN-NT

表3 C在B或N位掺杂的(n, n) BN-NT的HOCO或LUCO能量、能隙($E_g = E_{LUCO} - E_{HOCO}$)以及能隙的类型 [PBC-B3LYP /3-21G(d) 方法]

NT 模型 (n, n)	$C_{B-doped}$				$C_{N-doped}$			
	E_{HOCO}/eV	E_{LUCO}/eV	E_g/eV	能隙类型	E_{HOCO}/eV	E_{LUCO}/eV	E_g/eV	能隙类型
(3, 3)	-4.767	-2.356	2.411	直接	-5.854	-4.647	1.207	直接
(4, 4)	-3.461	-2.407	1.054	直接	-5.440	-5.156	0.283	直接
(5, 5)	-4.170	-1.825	2.345	直接	-5.732	-4.904	0.828	直接
(6, 6)	-4.023	-1.718	2.305	直接	-5.435	-5.183	0.252	直接
(7, 7)	-2.869	-1.916	0.953	直接	-5.548	-5.054	0.494	直接
(8, 8)	-2.765	-1.828	0.937	直接	-5.377	-5.206	0.171	直接
(9, 9)	-2.217	-2.160	0.057	直接	-5.316	-5.258	0.057	直接

差别, 而所有N位掺杂管中, 两个原胞中的结构参数相同;

2) 对于相同的n, B位掺杂的BN纳米管的掺杂能量比N位掺杂的要大2倍多, 说明N位掺杂的构型稳定, 掺杂也更容易;

3) 当n = 3—6时, B位和N位掺杂的BN纳米管为直接带隙, 而n = 7—9的大管为直接带隙; 当n = 3, 5, 6时, B位掺杂管为宽带隙半导体, 能隙分别为2.411, 2.345和2.305 eV, 而n = 7—9的B位掺杂管和所有的N位掺杂管都为典型半导体; 对于相同的n, 所有B位掺杂管的能隙比N位掺杂大.

参考文献

[1] Yoshiyuki M, Angel R, Marvin L C, Steven G L 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4976
 [2] Blase X, Charlier J C, Vita A D, Car R 1997 *Phys. Lett.* **70** 197
 [3] Chen Y, Barnard J C, Palmer R E, Watanabe M O, Sasaki T 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2406
 [4] Bai X D, Guo J D, Yu J, Wang E G, Yuan J, Zhou W Z 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2624
 [5] Bai X D, Wang E G, Yu J, Yang H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 67

[6] Terrones M, Benito A M, Manteca-Diego C, Hsu W K, Osman O I, Hare J P, Reid D G, Terrones H, Cheetham A K, Prassides K, Kroto H W, Walton D R M 1996 *Chem. Phys. Lett.* **257** 576
 [7] Louchev O A, Sato Y, Kanda H, Bando Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1446
 [8] Azevedo S, Rosas A, Machado M, Kaschny J R, Chacham H 2013 *J. Solid State Chem.* **197** 254
 [9] Li F, Xia Y Y, Zhao M W, Liu X D, Huang B, Ji Y J, Song C 2006 *Phys. Lett. A* **357** 369
 [10] Guo C S, Fan W J, Zhang R Q 2006 *Solid State Commun.* **137** 246
 [11] Mahmoud M 2009 *Physica E* **41** 883
 [12] Zhao J X, Dai B Q 2004 *Mater. Chem. Phys.* **88** 244
 [13] Wang Y L, Su K H, Wang X, Liu Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 098111 (in Chinese)[王艳丽, 苏克和, 王欣, 刘艳 2011 物理学报 **60** 098111]
 [14] Wang Y L, Zhang J P, Su K H, Wang X, Liu Y, Sun X 2012 *Chin. Phys. B* **12** 060301
 [15] Wang Y L, Su K H, Wang X, Liu Y, Ren H J, Xiao J 2012 *Chem. Phys. Lett.* **532** 90
 [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al 2009 *Gaussian 09* Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
 [17] Truhlar D G, Isaacson A D, Garrett B C 1985 *Theory of Chemical Reaction Dynamics* (New York: New York Press) p65

Investigation of C atom doped armchair (n, n) single walled BN nanotubes with density functional theory*

Wang Yan-Li[†] Su Ke-He Yan Hong-Xia Wang Xin

(Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education of China, School of Natural and Applied Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 8 September 2013; revised manuscript received 1 November 2013)

Abstract

Structures and properties of single walled (n, n) BN nanotubes doped with the C atom at different positions are studied by the DFT B3LYP/3-21G(d) theoretical method combined with the one-dimensional (1D) periodic boundary conditions. Their structure parameters, energies, stabilities, band structures and the energy gaps are explored. For the BN nanotubes doped with the C atom at different positions, the C atom concentrations $x = 1/4n$ ($n = 3-9$) are examined. It is found that the N site tubes are almost undistorted and more stable. The band gaps are within 1.054–2.411 eV for the C atom doped at the B sites, and those are narrower and within 0.252–1.207 eV for the N sites. All of the doped tubes are shown to be semiconducting and have direct gaps.

Keywords: doped, carbon nanotubes, periodic boundary condition, band structure

PACS: 61.46.Np, 81.07.De

DOI: [10.7498/aps.63.046101](https://doi.org/10.7498/aps.63.046101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572089) and the Basic Research Foundation of Northwestern Polytechnical University, China (Grant No. JC201269).

[†] Corresponding author. E-mail: wangyanli@nwpu.edu.cn