

# 掺氮锯齿型单壁碳纳米管的电子结构\*

宋久旭<sup>†</sup> 杨银堂 柴常春 李跃进

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

**摘要:** 基于密度泛函理论(DFT)框架下的第一性原理平面波超软赝势方法,采用 CASTEP 软件包,在分析掺氮碳纳米管最可能存在方式并进行结构优化的基础上,对不同掺氮浓度的单壁碳纳米管的电子结构进行了计算,分析了掺杂碳纳米管的能带结构和态密度,结果表明随着掺杂浓度的增加能带间隙呈现减小的趋势。

**关键词:** 掺氮; 电子结构; 锯齿型单壁碳纳米管; 第一性原理

**PACC:** 3130; 7115; 7125 **EEACC:** 0550

**中图分类号:** TN302 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)10-1584-05

## 1 引言

自从碳纳米管发现以来<sup>[1]</sup>,其独特的结构、稳定的化学性质、准一维输运等特点,引起了人们日益广泛的关注,特别是碳纳米管在纳米电子器件中具有潜在的应用前景,成为纳米电子学的研究热点之一。随着碳纳米管制备取得了长足进展<sup>[2~5]</sup>,国内外已有数家单位研制出了碳纳米管场效应晶体管<sup>[6~8]</sup>,该器件在很多方面的表现优于传统的场效应管。

通过引入杂质原子来产生电子或空穴进而改变碳纳米管的电学性质的方法,在碳纳米管器件的制备中有重要的作用,已有研究表明钾掺杂可提高碳纳米管的导电性<sup>[9~12]</sup>。采用催化合成法<sup>[13~15]</sup>和辐照掺杂<sup>[16]</sup>都成功地制备出掺氮碳纳米管,这样可以在单根碳纳米管上实现 pn 结功能以及简单的逻辑功能,减少了器件之间的连接,进一步提高器件的集成度。掺氮碳纳米管的电子结构是其输运特性和器件工作机理研究的基础,对其进行研究将推进碳纳米管在纳米集成电路中的应用。

第一性原理赝势计算方法在半导体材料的计算中得到了广泛的应用,例如:Shan 等人<sup>[17]</sup>对碳纳米管的功函数进行了计算;Kozinsky 等人<sup>[18]</sup>计算了碳纳米管的介电函数,他们的结果与实验结果符合得很好。

本文采用第一性原理赝势计算方法对氮掺杂碳纳米管的电子结构进行研究,分析在相同掺杂浓度下,最可能的存在方式,在此基础上分析了掺杂浓度对碳纳米管电子结构的影响。

## 2 模型构建和计算方法

### 2.1 模型构建

本文选取直径为 0.63nm 的两端不封闭的无限长(8,0)单壁碳纳米管为研究对象。(8,0)单壁碳纳米管的超晶胞的晶格参数为: $a = 9.40, b = 9.50, c = 4.22, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ,该晶格包含 32 个原子。为了避免计算过程中不同晶胞之间氮原子的影响,同时为了平衡掺杂比例和减少计算的目的,在本文计算过程中将其在晶格 c 轴方向扩展两个单位,得到如图 1 所示的超晶胞。

### 2.2 单壁锯齿型碳纳米管的原子结构

对于(n,0)碳纳米的结构可以看作是由2n个

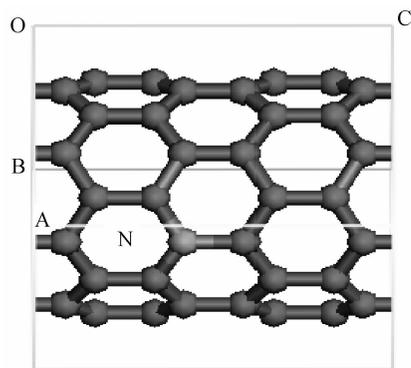


图 1 (8,0)碳纳米管超晶胞

Fig.1 Supercell of (8,0) carbon nanotube

\* 国家部委预研基金资助项目(批准号:41308060105)

<sup>†</sup> 通信作者, Email:sonx@mail.xidian.edu.cn

2007-04-04 收到,2007-05-16 定稿

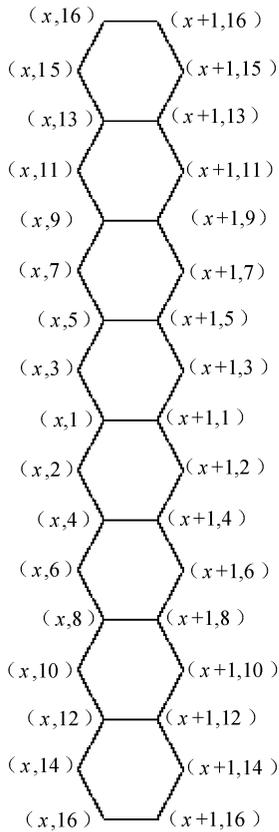


图 2 碳纳米管的标示方法

Fig. 2 Method of carbon nanotube lattice labeling

原子构成的环在轴向上无限延伸,要确定碳原子所在晶格的相对位置,则需定义变量  $x, y$  构成坐标  $(x, y)$ ,其中

$x$ -由  $2n$  个碳原子构成的环在  $c$  轴方向上的位置;

$y$ -碳原子在当前环中的相对位置,对于(8,0)单壁碳纳米管而言,其取值为 1~16 之间的正整数.

例如,图 1 中掺杂氮原子的位置可以用(2,1)表示.

### 2.3 计算方法

本文的计算工作采用的是基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包实现的. 计算过程中电子与电子间相互作用的交换相关效应是通过广义梯度近似的 PBE(Perdow-Burke-Emzerhof) 方案来处理的<sup>[19]</sup>, 电子波函数通过一组平面波基矢展开,采用超软赝势(ultrasoft pseudopotentials)来实现离子实和价电子之间的相互作用势,以减少平面波基矢的个数. 选取碳原子和氮原子的价电子组态为  $2s^2 2p^2$  和  $2s^2 2p^3$ . 在  $k$  空间中,通过平面波的截断能量的选择来改变平面波基矢的多少从而控制计算的精度. 布里渊区  $k$  矢的取样为  $3 \times 3 \times 6$ ;总能量自恰允许误差(SCF tolerance)为  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom,平面波的

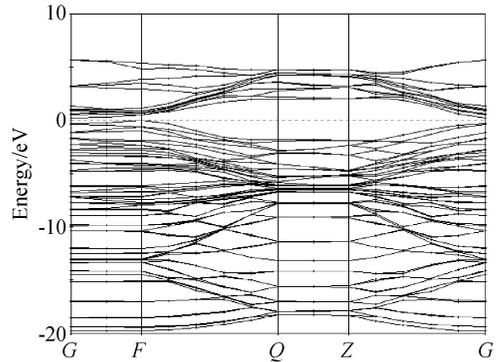


图 3 (8,0)碳纳米管的能带结构

Fig. 3 Band structure of (8,0) carbon nanotube

截断能为 310eV.

## 3 计算结果与分析

### 3.1 碳纳米管能带结构与态密度

计算得到的(8,0)单壁碳纳米管的能带结构如图 3 所示,从  $G$  到  $F$  平滑的能量变化说明在计算过程中的管间距是合理的,管与管之间未发生相互作用.

图中零点为费米能级,计算得到的禁带宽度为 0.46eV,这与采用实验手段得到的 0.44eV<sup>[20]</sup> 是非常接近的.(8,0)碳纳米管的价带在费米能级之下而导带位于费米能级之上,价带顶和导带底的  $K$  值都位于布里渊区的  $F$  点,所以为典型的直接带隙半导体能带结构.

由(8,0)碳纳米管的态密度曲线(图 4)可以看出,导带主要由碳原子的  $2p$  态构成,只有极少部分来自于  $2s$  态( $2s$  态面积尚不到导带总体面积的 10%);价带主要由两部分组成,价带的低能端(-16

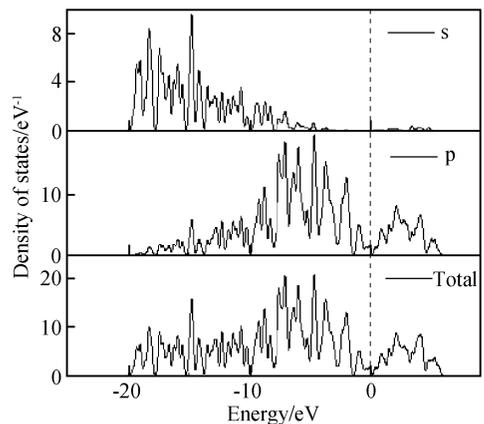


图 4 (8,0)碳纳米管的态密度

Fig. 4 Density of states in (8,0) carbon nanotube

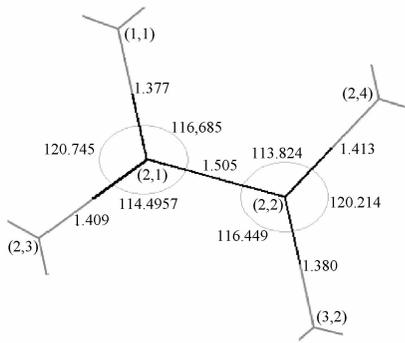


图 5 二氮掺杂(8,0)碳纳米管的局部

Fig.5 Partial of doped (8,0) carbon nanotube

~ -10eV)主要是碳原子的 2s 态,少量来自 2p 态而价带的高能端(-10~0.0eV)主要由 2p 态构成,2s 和 2p 态在整个导带范围内都有所交叠.

### 3.2 氮掺杂碳纳米管的结构

氮原子引入碳纳米管后,对碳纳米管的结构会产生较大的影响,已有研究表明掺氮碳纳米管呈现竹节状<sup>[21]</sup>.碳纳米管的结构与电子结构之间存在密切的联系,在进行电子结构的研究之前,需要对碳纳米管的结构进行优化.

结构优化是按照超元胞的能量与体积关系的最小化原理进行的,对二氮掺杂碳纳米管(分子式为  $N_2C_{62}$ ,其中氮原子占据(2,1)和(2,2)位置)的优化结果如图 5 所示.

从结构优化的结果可以看出,(2,1)和(2,2)间 N—N 键的键长为 0.1505nm,(2,1)氮原子和(2,3),(1,1)碳原子间的键长为 0.1409 和 0.1377nm,(2,2)氮原子和(2,4),(3,2)碳原子间的键长分别为 0.1413 和 0.1380nm,而这与文献[21]中的结果是一致的.N—N 键的键长与本征碳纳米管的相同位置的 C—C 键的键长相比增大了很多,这导致氮掺杂碳纳米管一般都呈现“竹节”状.

在计算一氮掺杂(掺杂浓度为 1.56%,分子式

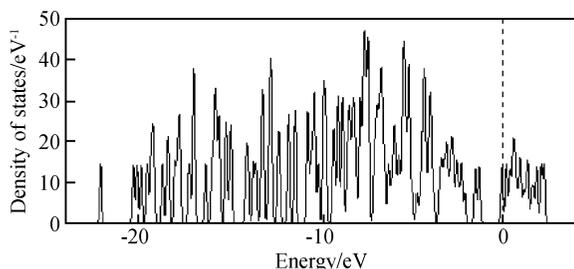


图 6 一氮掺杂碳纳米管的态密度

Fig.6 Density of states in one nitrogen atom doped (8,0) carbon nanotube

表 1  $N_2C_{62}$  可能的存在方式与能量Table 1 Possible existing structure and energy of  $N_2C_{62}$ 

掺杂方式	掺杂晶格	超晶胞能量/eV
1	(2,1)(2,2)	-10182.522
2	(2,1)(3,1)	-10152.327
3	(2,1)(2,4)	-10153.704
4	(2,1)(2,6)	-10152.954

为  $N_1C_{63}$ )时,氮原子占据(2,1)晶格位置.随着掺杂浓度的增大,氮原子占据晶格位置的方式也更为复杂,则需要计算超晶胞能量最低的方式,也即实际中最可能的存在方式.

二氮掺杂(掺杂浓度为 3.13%,分子式为  $N_2C_{62}$ )碳纳米管的计算结果如表 1 所示,由此可以看出氮原子倾向占据同一环中的相邻位置,即方式 1.

采用与上述相同的方法对分子式为  $N_3C_{61}$  和  $N_4C_{60}$  的碳纳米管最可能的存在方式进行了计算,其结果为(2,1)(2,2p)(p=1~2),(2,1)(2,2p)(p=1~3)和(2,1)位置,氮原子总是倾向占据与轴垂直的同一环的相邻位置.

### 3.3 掺杂浓度与带隙的关系

在得到最可能的存在方式并进行结构优化的基础上对不同氮掺杂碳纳米管的态密度进行了计算.

一氮掺杂碳纳米管的态密度如图 6 所示,碳原子的 2s 态主要位于 -22eV 附近的峰位;在费米能级附近,价带主要由碳原子的 2p 态构成,价带顶由碳原子和氮原子的 2p 态构成,-1.1eV 附近的态峰就是两者叠加而成,该态峰与本征碳纳米管相应态峰相比向低能端移动.导带主要由碳原子和氮原子的 2p 态构成,其中导带底两者发生了交叠.随着掺杂浓度的变化带隙也发生变化,它们之间的关系如表 2 所示.

从表 2 可以看出,氮掺杂导致了碳纳米管的能带间隙减小,这与文献[22]采用扫描隧道显微镜对(17,0)碳纳米管态密度进行研究得到的结果是一致的.为了分析氮原子对碳纳米管电子结构的影响,对二氮掺杂碳纳米管的差电子密度(electron density difference)进行了计算.

从图 7 可以看出,氮原子取代碳原子后会引发两个最主要的变化:

表 2 氮掺杂浓度与带隙的关系

Table 2 Relation between nitrogen doping concentration and band gap

掺杂原子个数	带隙/eV
1	0.433
2	0.402
3	0.386
4	0.367

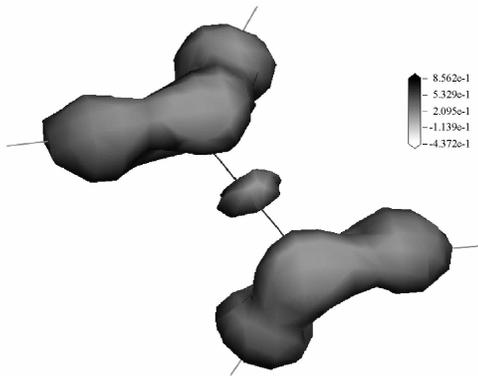


图 7 氮掺杂碳纳米管差电子密度

Fig.7 Electron density difference of nitrogen doped carbon nanotube

氮原子间电子云的重叠程度与原来相同位置的碳原子间的重叠程度有较大的降低,则键能(结合能)降低,导致 N—N 键的键长变长,随着掺杂浓度的增大有更多的 N—N 键的加入,氮原子所在环的半径会明显增大,这就是掺氮碳纳米管呈现“竹节”状的原因。

氮原子代替对应位置碳原子后,由于多出了一个电子,导致氮原子的电子分布密度增加,与相邻碳原子的电子分布产生了交叠,而非取代位置的电子密度分布未发生变化,这种电子分布的变化必然使得氮掺杂碳纳米管中的电子沿轴向转移变得容易,导致禁带间隙减小。不难预测随着掺杂浓度越大,能带间隙减小的量也越大。

## 4 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势方法计算了掺氮锯齿型单壁碳纳米管的电子结构。理论计算表明,氮掺杂碳纳米管呈现“竹节”状,与实验测量的结果是一致的;在此基础上研究了碳纳米管的掺杂浓度与能带间隙的关系,随着氮掺杂浓度的增加,碳纳米管的能带间隙呈现减小的趋势。

本文的研究结果对掺氮碳纳米管的输运特性及其场效应管工作机理的研究都有一定的参考意义。

## 参考文献

- [1] Sumio L. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56
- [2] Journet C, Master W K, Benier P, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by electric-arc technique. *Nature*, 1997, 388: 756
- [3] Rinzler A G, Liu J, Dai H, et al. Large-scale purification of carbon nanotubes; process, production and characterization. *Appl Phys A*, 1998, 67: 29
- [4] Rao A M, Richter E, Bandow S, et al. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, 1997, 275: 187
- [5] Dai H, Wong W, Lu Y, et al. Synthesis and characterization of carbide nanorods. *Nature*, 1995, 375: 769
- [6] Martel R, Schmidt T, Shea H R, et al. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistor. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 2447
- [7] Wind S J, Appenzeller J, Martel R, et al. Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 3817
- [8] Trans S J, Verschuere A R M, Dekker C. Room-temperature transistor based on a single nanotube. *Nature*, 1998, 393: 49
- [9] Zhou Chongwu, Kong Jing, Yenilmez E, et al. Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes. *Science*, 2000, 290: 1552
- [10] Liu Xiaolei, Lee Chenglung, Zhou Chongwu, et al. Carbon nanotube field-effect inverters. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 3329
- [11] Marc B, Hone J, Zettl A, et al. Carbon nanotube field-effect inverters. *Phys Rev B*, 2000, 61: 10606
- [12] Yang X, Ni J. Ground states of potassium adsorbate on single-walled carbon nanotubes. *Computer Physics Communication*, 2005, 169: 20
- [13] Villalpando-Paez F, Zamudio A, Elias A L, et al. Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2006, 424(4): 345
- [14] Yadav R M, Srivastava A, Srivastava O N. Synthesis of bamboo-shaped carbon-nitrogen nanotubes using acetonitrile-ferrocene precursor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004, 4(7): 719
- [15] Ewels C P, Glerup M. Nitrogen doping in carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, 5(9): 1345
- [16] Kotakoski J, Pomoell J A V, Krashenininov A V, et al. Irradiation-assisted substitution of carbon atoms with nitrogen and boron in single-walled carbon nanotubes. *Nucl Instr Meth Phys Res B*, 2005, 228: 31
- [17] Shan B, Cho K. First principles study of work functions of single wall carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(23): 1
- [18] Kozinsky B, Marzari N. Static dielectric properties of carbon nanotubes from first principles. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(16): 166801
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865
- [20] Chernozatonskii L A, Shimkus Y K, Stankevich I V. Nanotube carbon tips and connectors of BN tubes as quantum dots. *Phys Lett A*, 1998, 24: 105
- [21] Cao L M, Zhang X Y, Gao C X, et al. High-concentration nitrogen-doped carbon nanotube arrays. *Nanotechnology*, 2003, 14(8): 931
- [22] Terrones M, Ajayan P M, Banhart F, et al. N-doping and coalescence of carbon nanotubes: Synthesis and electronic properties. *Appl Phys A*, 2002, 74(3): 355

## Electrical Structures of Nitrogen-Doped Zigzag Single-Wall Carbon Nanotubes \*

Song Jiuxu<sup>†</sup>, Yang Yintang, Chai Changchun, and Li Yuejin

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices,  
Microelectronics Institute, Xidian University, Xi'an 710071, China)

**Abstract:** Based on the study of the existing form of doped single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and the optimization of SWCNT crystal lattice, the band structure and density of states of nitrogen-doped SWCNTs are studied. We take a first-principle ultra-soft pseudopotential approach using plane waves that is based upon density functional theory, and use the CASTEP program package. The results show that the band gap narrows with the increase of nitrogen doping concentration.

**Key words:** nitrogen doping; electrical structures; SWCNT; first-principles

**PACC:** 3130; 7115; 7125      **EEACC:** 0550

**Article ID:** 0253-4177(2007)10-1584-05

---

\* Project supported by the Pre-Research Foundation from the National Ministries and Commissions (No.41308060105)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email:sonx@mail.xidian.edu.cn

Received 4 April 2007, revised manuscript received 16 May 2007