

# 氮掺杂对单壁碳纳米管的非平衡电子 输运特性的影响\*

韦建卫 胡慧芳<sup>†</sup> 曾 晖 王志勇 王 磊 张丽娟

(湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

**摘要:** 利用结合了非平衡格林函数的第一性原理的局域密度泛函理论,研究了氮原子取代掺杂单壁碳纳米管的输运特性.计算结果表明,不同构形和不同数目的氮原子掺杂对(8,0)单壁碳管的输运性能有复杂的影响.研究发现,氮原子的掺杂提高了半导体型碳管的输运性能,电流-电压曲线呈非线性变化.对于浓度相同的氮掺杂,原胞内最近邻氮原子间距极大地影响了碳管的输运性能.因此,基于掺杂管的分子器件的设计中很有必要考虑这些因素.

**关键词:** 单壁碳纳米管; 氮掺杂; 输运特性

**PACC:** 7125X; 3320

**中图分类号:** O469

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)08-1216-05

## 1 引言

碳纳米管(CNTs)作为一种新型的一维纳米材料,自1991年被Iijima<sup>[1]</sup>发现以来,由于其独特的电子结构、良好的热稳定性、优异的力学性能和奇异的电学性能,已成为世界性研究热点之一.碳纳米管可分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs).SWCNTs可以看作由一层石墨烯卷曲而成,其结构由卷曲矢量 $C_n = na_1 + ma_2$ 描述,式中 $a_1$ 和 $a_2$ 为单位矢量, $n, m$ 是整数.随着卷绕方式的不同,碳纳米管既可以表现为金属性,又可表现为半导体性<sup>[2,3]</sup>.这种奇异特性使其具有广阔的应用前景<sup>[4~13]</sup>.

大量研究表明,对碳纳米管进行掺杂是改变碳管电子输运特性的有效途径<sup>[8~13]</sup>.对SWCNTs中的氮原子掺杂的研究较多.实验上常用的掺杂方法有,取代反应法<sup>[14]</sup>,电弧蒸发法和电磁管溅射法<sup>[15]</sup>等,研究多壁碳纳米管的居多.理论上<sup>[4,5,8~10]</sup>大多数都局限于在平衡条件下对各种简单掺杂构形的掺杂研究.但是碳纳米管分子器件多是在偏压情况下的应用.其中一个非常重要的问题就是不同浓度、不同构形的掺杂原子对于输运性能的影响,这是亟待解决的问题.为了进一步了解氮原子掺杂构形和掺杂浓度对SWCNTs的电子输运特性的影响,本文对SWCNTs在偏压作用下的输运特性进行探讨.这对基于碳纳米管的分子器件研究有重要意义.

## 2 模型和计算方法

应用密度泛函理论(DFT)和非平衡格林函数方法(NEGF)<sup>[16]</sup>,以理想的(8,0)碳纳米管为研究对象,选取其中4层碳环为一个原胞(如图1(a)所示),经过结构优化后,分别对其进行不同浓度和不同位置的氮原子取代掺杂并予以结构优化.图1(a)给出了4种不同的掺杂构形中氮原子的位置,(1)在A格点用氮原子取代一个碳原子,记为A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A和C格点进行取代掺杂,记为AC型掺杂;(4)同时在A和D位置进行取代掺杂,记为AD型掺杂.每个掺杂构形分别构建成一个双探针体系<sup>[17]</sup>,如图1(b)所示.B表示电极的缓冲区域,计算中并未直接涉及,L(R),C分别指左电极区(右电极区)和中心散射区.黑色箭头是指输运方向.其中中心散射区包括有两个原胞(128个原子),而左(右)电极则利用周期边界条件将一个原胞向左(右)无限延伸.在计算中使用标准的模方守恒赝势(NCPP)和局域密度近似的Perdew-Zunger交换关联泛函,计算使用原子轨道基组,选取截断能为100Ry.在双探针模型中电流-电压的关系为:

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

式中透射 $T(E)$ 是电子能量 $E$ 的函数:

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

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:50372018)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: guf66958@hnu.cn

2007-02-03 收到, 2007-03-15 定稿

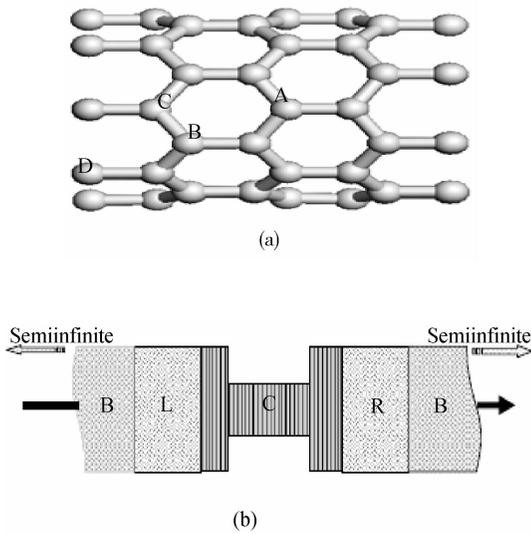


图 1 掺杂位置和计算模型示意图 (a) (8,0)原胞中的掺杂氮原子位置图; (b)双探针模型示意图<sup>[17]</sup>  
 Fig.1 Positions of the substitution and sketch of the models (a) Position of nitrogen atoms substituted in the cell of (8,0); (b) Schematic double-probes model<sup>[17]</sup>

其中  $e$  是电子电荷;  $\Sigma^l$  ( $\Sigma^r$ ) 是左(右)电极的自能;  $G_R$  ( $G^A$ ) 是推迟(超前)格林函数;  $f_l$  ( $f_r$ ) 是左(右)电极的电子分布函数. 此外,  $\mu_{\min} = \min(\mu_l + eV_b, \mu_r)$  ( $\mu_{\max} = \max(\mu_l + eV_b, \mu_r)$ ) 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  $\mu_r$  之间的最小值(最大值).  $\{\mu_{\min}, \mu_{\max}\}$  内电子输运总通道数  $T_{\text{tot}}$ :

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

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 结果分析与讨论

图 2 为理想碳管(8,0)和 4 种掺杂构形的能带结构( $K$  空间均取从  $\Gamma$  点到  $X$  方向, 其间取 19 个栅格点). 对于理想的(8,0)碳管, 其价带和导带间有约 1eV 的能隙, 且 Fermi 能级处于能隙的中间位置, 呈现典型的理想半导体型碳管特征. 进行氮原子掺杂后, 不仅对碳管的几何结构产生了影响, 而且对其电子结构也产生了重要的影响. 与未掺杂情况相比较, 4 种掺杂构形的能带结构都发生了明显的变化: Fermi 能级提高了约 0.6eV, 价带和导带的位置都发生明显变化, 能带的简并度大幅度降低.

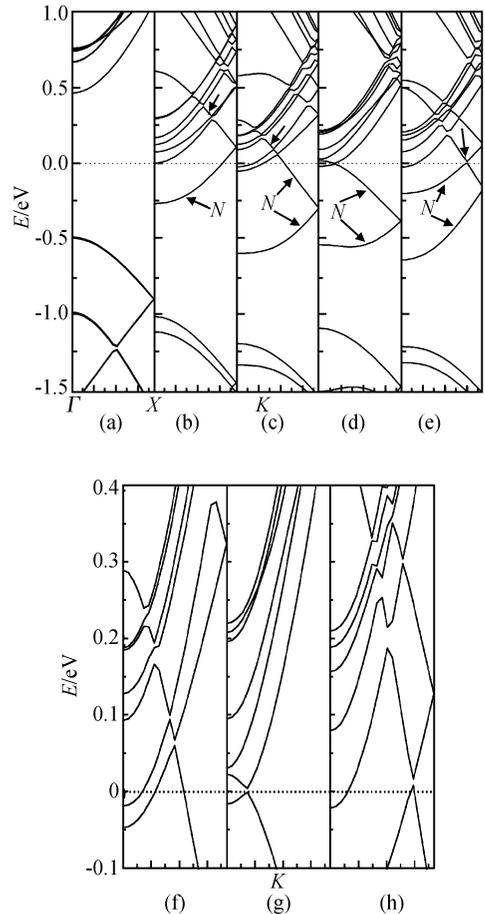


图 2 理想管和掺杂管的电子结构图 (a) (b), (c), (d), (e) 分别指纯(8,0)和 A, AB, AC 以及 AD 型掺杂管的电子结构. (f), (g) 和 (h) 是 (c), (d) 和 (e) 能带中放大的部分. Fermi 能  $E_F = 0\text{eV}$  (如虚线所示). 杂质子能带如  $N$  所指.  
 Fig.2 Band structures of (8,0) tube before and after doping (a) (b), (c), (d), (e) Corresponding to the band structures of pure (8,0) and the tubes of A, AB, AC and AD types respectively; (f), (g), (h) Corresponding to amplificatory section of (c), (d) and (e) Fermi energy  $E_F = 0\text{eV}$  is shown as the dash lines, and the doping subbands is denoted by  $N$ .

值得注意的是, 在 Fermi 能附近, 鉴于图 2 中所标记的子能带的移动幅度远大于简并下降所引起的移动, 且被标记的子能带主体部分处于 Fermi 能级之下, 此外, 理想碳管原有的具有电子占据的子能带离 Fermi 能级太远, 故认为作为施主的氮原子是占据概率较高的子能带的来源. 所以氮原子的掺杂在能隙中产生了新的掺杂子能带, 并与 Fermi 能级发生交叉, 使得碳管由半导体型转变为金属型. 在 A 型掺杂的能带结构中只有一条掺杂子能带, 该子能带和 Fermi 能级有一个交点. 而在 AB 和 AD 型的能带结构中均有两条子能带和 Fermi 能级相交, 且 AB, AD 型中能量较高的一条掺杂子能带与 Fermi

能级有两个交点.但是 AC 型却没有一条子能带和 Fermi 能级相交.在 Fermi 能级附近,有 2 条子能带在  $k = 0.037$  处和 Fermi 能级距离仅为  $1\text{meV}$  数量级.

令人感兴趣的是,在 A, AB, AD 三种构形中, Fermi 能级附近 ( $0\text{eV} < E < 0.4\text{eV}$ ) 的子能带由于掺杂出现了明显的折线型变化(如图 2 中箭头所示). A 型中能量最低的一个折点位于  $k = 0.1291$  处,距离左侧折点高度  $0.06\text{eV}$ . AB 型中能量最低的一个折点在  $k = 0.083$  处,距离左侧折点高度  $0.065\text{eV}$ . AD 型在  $k = 0.147$  处出现了折点.此外,在  $E$  值为  $0.05$  和  $0.23\text{eV}$  等地方也出现了较明显的折线型变化.这无疑对电子的带间跃迁是十分有利的.

对以上 4 种掺杂结构进行输运特性模拟计算.在没有偏压作用时,理想的  $(8,0)$  碳管有约  $1\text{eV}$  的透射隙,与其能带结构中的能隙是相对应的.在 Fermi 能级以下,显示出以步长为 2 的阶梯状变化.在 Fermi 能级以上,透射以步长不等的阶梯状递增(如图 3(a) 所示),这是由于理想管的能级简并所致.加上偏压后,透射的量子化效应消失,原有的跃变区为光滑曲线型变化(如图 3(b) 所示).随着外加偏压  $V_b$  的不断增大,透射隙 ( $G_T$ ) 的宽度逐渐变大,并且对称分布于 Fermi 能级两侧.

没有偏压时, A, AB 和 AD 型在 Fermi 能级以下的透射平台从未掺杂时的 2 个分裂成 4 个,且平台的步长都为 1.而 AC 型只是分裂成 3 个,可能是因为 AC 型的掺杂位置具有较高的对称性,其价带部分的子能带仍然具有二重简并度.在 Fermi 能级以上,所有掺杂管的透射平台都发生了分裂,而且在  $E > 1.1\text{eV}$  的区域透射曲线呈现夹杂有小平台的不规则变化.加上偏压时,透射的平台消失,特别是在 Fermi 能级以上平台区域呈现不规则的剧烈变化.由于掺杂致使 Fermi 能级升高,  $G_T$  相对 Fermi 能级向左移动约  $0.5\text{eV}$ .

对于理想情况,其透射随着偏压和能量的变化而发生缓慢平稳的变化.  $G_T$  左侧大体呈现规则平整的台阶形状,右侧则如陡峭斜坡状.而掺杂后使得这种平稳性消失,呈现不规则的复杂平面.值得注意的是,在偏压较大时,掺杂后的碳管在 Fermi 能级附近 ( $0 \sim 0.5\text{eV}$ ) 均出现小峰.相同偏压和能量的情况下,这些峰明显大于理想情况下的小峰.随掺杂浓度的增大,这些峰的高度和宽度都变大,对于 AD 型管尤为显著.

本文还计算了理想  $(8,0)$  碳管情况和 4 种掺杂构形下的  $I$ - $V$  特性曲线.如图 4 所示,理想管呈现典型的半导体特征.偏压比较小时,电流一直为零.当电压大于  $1.4\text{V}$  时,开始有明显的电流出现.随着

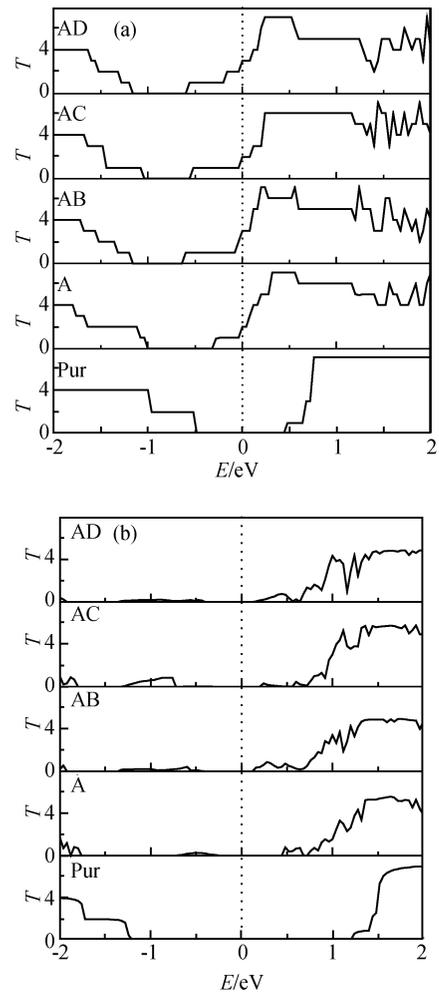


图 3 掺杂管在不同条件下的总透射图 (a) 零偏压情况下的总透射(Pur 表示理想碳管);(b) 在偏压为  $1.5\text{V}$  时的总透射(虚线所示位置为 Fermi 能级)

Fig. 3 Total transmission of the doped tubes under different condition (a) Total transmissions with zero bias voltage. Pur refer to the pure tube; (b) The transmissions with  $1.5\text{V}$  bias voltage. The dash lines refer to the Fermi energy.

电压的升高,电流继续增大. A, AB 和 AD 型的  $I$ - $V$  特性曲线的变化大致可分为 3 个阶段:(1) 电流随电压的增长而增长;(2) 出现负微分电导(NDC),电压增大的同时电流由一个极大值下降至一个极小值;(3) 电流随电压增大继续增大.偏压较小阶段时 ( $V_b < 0.3\text{V}$ ),所有掺杂管的  $I$  随  $V_b$  增大而增大,是由于偏压作用下 Fermi 能级附近的子能带上移而对电导的贡献增大所致.我们认为,正如 Amri<sup>[18]</sup> 和 Kaun<sup>[19]</sup> 等人所讨论的那样,在偏压的作用下,电极的载流子能带,特别是杂质能带的对齐或错位,导致电子通道被打开或关闭,导致掺杂管的大范围的 NDC.此外,整个电流的变化趋势与 Kaun 等人<sup>[19]</sup> 的结果一致.

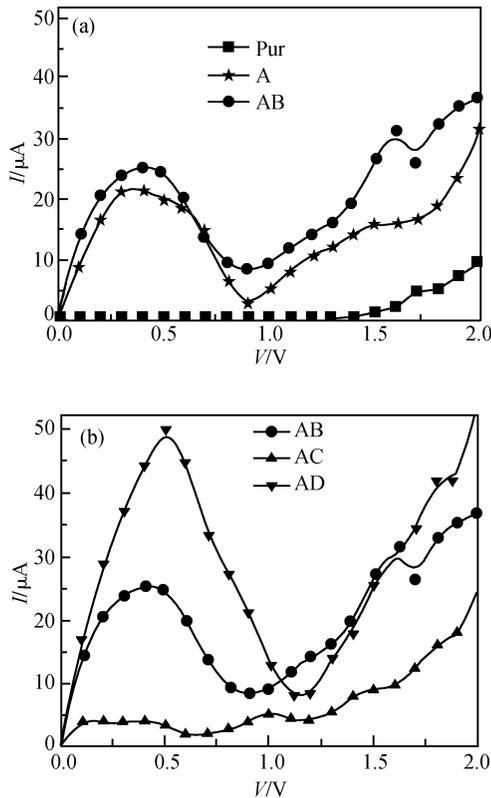


图 4 (8,0)管掺杂前后的  $I-V$  特性曲线 (a)理想管(方块), A 型(五角星)和 AB 型(圆点)的  $I-V$  曲线对照图;(b) AB(圆点), AC(正三角)和 AD(倒三角)型掺杂管的  $I-V$  曲线

Fig. 4 Current-voltage curves of the doped tubes and the pure one (a)  $I-V$  curves of pure (close square), A (star), and AB (close circle) tubes; (b)  $I-V$  curves of AB(dot), AC (uptriangle) and AD (downtriangle) tubes

如图 4(a)所示,随着原胞内掺杂原子数目的增多,电流明显增大.但是在  $V_b = 0.7V$  点 A 型电流比 AB 型电流高了约  $0.56\mu A$ . A 型管的电流随偏压的增大明显地变化:在偏压  $0 \sim 0.3V$  范围,电流随电压的增长而急剧增大,表现出金属特性;随着电压的继续增大,电流随电压增大而减小,出现负的微分电导;在电压  $V_b = 0.9V$  处达到一个极小值之后,电流又随电压的增加后逐渐增大. AB 型的  $I-V$  特性曲线与 A 型的变化趋势相似,但是 AB 型掺杂管的 NDC 从  $0.5V$  开始,而 A 型 NDC 从  $0.3V$  开始.在相同电压下 AB 型掺杂管的电流始终大于 A 型掺杂管.经分析认为这是由于 AB 型掺杂导致费米能面附近形成更多的电子输运通道所致.

对所取碳管原胞的不同位置上进行两个氮原子掺杂的情况如图 4(b)所示,其中 AB, AD 型掺杂的  $I-V$  曲线比较相似,AD 型在  $V_b$  小于  $1.0V$  前的变化比 AB 型更加剧烈,但是和 AB 型一样也在高偏压区再次出现了负微分电导.这源于他们的  $T(V,$

$E$ )和能带结构在 Fermi 能级附近分布比较相似,且这两者在 Fermi 能级附近都有较多的电子跃迁通道.而 AC 型在 Fermi 能附近的跃迁通道数目较少,因此 AB, AD 型掺杂管在  $0 \sim 0.5V$  范围内都有较好的运输性能,  $I-V$  曲线基本呈线性变化.相比较, AC 型掺杂的  $I-V$  曲线仅在很小的偏压范围内( $0 \sim 0.2V$ )表现出快速增长趋势,偏压大于  $0.2V$  时呈阶段性缓慢增长.

在 AD 型掺杂中氮原子的间距较大,氮原子对于电子的散射较弱, AB 型掺杂中两个氮原子的间距较小而对电子形成较强的散射作用,故于 AB 型掺杂的运输性能相对弱些.对于 AC 型掺杂,两个氮原子间距介于 AB 型和 AD 型之间,在三者中运输性能却表现出最弱.这可能是由于所选取的 C 格点和 A 格点属于不同类型的格点,对电子产生了强烈的散射作用,从而使得电流变化平缓.随着偏压的升高,电流也缓慢增大.

## 4 结论

综上所述,我们对于(8,0)管的氮掺杂得到如下结论:

(1)氮取代掺杂显著改变了碳管的电子结构,主要表现为简并度下降, Fermi 能级升高.除 AC 型外, A, AB 和 AD 型杂质能带和 Fermi 能级相交,在 Fermi 能附近出现明显的折线型子能带.掺杂后的透射隙均由于 Fermi 能级的升高而相对平移.零偏压下的透射隙随着掺杂氮原子数目的增大而减小,透射平台发生分裂.

(2)氮掺杂使得碳管的  $I-V$  曲线呈现金属特性,大致分成 3 个阶段:电流随电压快速增大;电压继续增大,而电流却减小,出现负微分电导;电流达到极小值后又随电压的增大而逐渐变大.相同电压下 AB 型电流始终大于 A 型,而 AD 型则比 AB 型变化更加剧烈. AC 型掺杂管的电流则随偏压的增大而阶段性缓慢增大.浓度相同而构形不同时,输运特性表现出显著的差异.

总之,氮作为电子施主类杂质,总体上使碳管的电子输运性能有所提高.但是对(8,0)管,掺杂原子的数目和构形都有显著而复杂的影响,这是在分子器件设计中需要认真研究的重要因素之一.

## 参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphite carbon. Nature, 1991, 354: 56
- [2] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. New one-dimensional conductors--graphitic microtubules. Phys Rev Lett, 1992, 68: 1579
- [3] Tanaka K, Okada M, Okahama K, et al. Structure and elec-

- tronic state of  $C_{60}$ . Chem Phys Lett, 1992, 193:101
- [4] Zhang Lifang, Hu Huifang. Effects of topological defects on carbon nanotube. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(10):1959 (in Chinese) [张丽芳, 胡慧芳. 拓扑缺陷对碳纳米管电学性能的影响. 半导体学报, 2005, 26(10):1959]
- [5] Choi H J, Ihm J, Louie S G, et al. Defects, quasibound states, and quantum conductance in metallic carbon nanotubes. Phys Rev Lett, 2000, 84:2917
- [6] Farajian A A, Esfarjani K, Kawazoe Y. Nonlinear coherent transport through doped nanotube junctions. Phys Rev Lett, 1999, 82:5084
- [7] Léonard F, Tersoff J. Negative differential resistance in nanotube devices. Phys Rev Lett, 2000, 85:4767
- [8] Miyamoto Y, Rubio A, Blase X, et al. Ionic cohesion and electron doping of thin carbon tubules with alkali atoms. Phys Rev Lett, 1995, 74:2993
- [9] Lammert P E, Crespi V H, Rubio A. Stochastic heterostructures and diodism in B/N-doped carbon nanotubes. Phys Rev Lett, 2001, 87:136402
- [10] Jhi S, Louie S G, Cohen M L. Electronic properties of oxidized carbon nanotubes. Phys Rev Lett, 2000, 85:1710
- [11] Bockrath M, Hone J, Zettl A, et al. Chemical doping of individual semiconducting carbon-nanotube ropes. Phys Rev B, 2000, 61:R10606
- [12] Antonov R D, Johnson A T. Subband population in a single-wall carbon nanotube diode. Phys Rev Lett, 1999, 83:3274
- [13] Collins P G, Bradley K, Ishigami M, et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. Science, 2000, 287:1801
- [14] Golberg D, Bando Y, Han W, et al. Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction. Chem Phys Lett, 1999, 308:337
- [15] Kudashov A G, Okotrub A V, Yudanov N F, et al. Gas-phase synthesis of nitrogen-containing carbon nanotubes and their electronic properties. Phys Solid State, 2002, 44:652
- [16] Taylor J, Guo H, Wang J. ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices. Phys Rev B, 2001, 63:245407
- [17] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, et al. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. Phys Rev B, 2002, 65:165401
- [18] Farajian A A, Esfarjani K, Kawazoe Y. Nonlinear coherent transport through doped nanotube junctions. Phys Rev Lett, 1999, 82:5084
- [19] Kaun C C, Larade B, Mehrez H, et al. Current-voltage characteristics of carbon nanotubes with substitutional nitrogen. Phys Rev B, 2002, 65:205416

## Effects of Nitrogen Substitutional Doping on the Nonequilibrium Electronic Transportation of Single Wall Carbon Nanotubes \*

Wei Jianwei, Hu Huifang<sup>†</sup>, Zeng Hui, Wang Zhiyong, Wang Lei, and Zhang Lijuan

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

**Abstract:** Using density functional theory and nonequilibrium Green's functions, the effects of nitrogen substitution doping on the transportation in pristine (8,0) zigzag carbon nanotubes was investigated. The results show that the configuration and the concentration of the doped atoms have complicated effects on the transportation properties of the single wall carbon tubes. The transportation properties are improved by the doping of nitrogen atoms. The current-voltage curves show nonlinear variation, and the currents of doped tubes are sensitive to the impurity atoms' distribution in the cells for same concentration. Hence, it is necessary to consider these factors when designing molecular devices based on nitrogen-doped nanotubes.

**Key words:** single wall carbon nanotubes; nitrogen doping; transportation

**PACC:** 7125X; 3320

**Article ID:** 0253-4177(2007)08-1216-05

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

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: guf66958@hnu.cn

Received 3 February 2007, revised manuscript received 15 March 2007