科学通报 2012 年 第 57 卷 第 12 期: 995 ~ 998
快 讯 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

多氮/硼掺杂带帽碳纳米管分子结电子输运性质

赵朋[①], 刘德胜[②]

① 济南大学物理科学与技术学院, 济南 250022;
② 山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100
E-mail: ss_zhaop@ujn.edu.cn

2012-01-05 收稿, 2012-03-09 接受
国家自然科学基金(11104115, 11074146)、山东省自然科学基金(ZR2009AL004)和济南大学博士基金(XBS1004)资助

摘要 利用非平衡格林函数和第一性密度泛函理论, 我们研究了多氮/硼掺杂带帽碳纳米管分子结的电子输运特性. 结果显示, 电子输运性质强烈依赖于氮/硼的掺杂数目和掺杂位置. 单氮/硼掺杂时出现最好的整流行为. 随着掺杂数目的增多, 整流性能显著降低. 此外, 一些掺杂情形在非常低的偏压下出现明显的负微分电阻行为.

关键词
碳纳米管
整流
负微分电阻
非平衡格林函数
密度泛函理论

自 Iijima1991 年发现碳纳米管以来, 碳纳米管就被证明拥有独特的电子和力学性质[1]. 由于其高的长径比, 碳纳米管可视为一维量子线. 碳纳米管在纳米器件领域具有不同的应用[2~6]. 由于在二极管和场效应晶体管方面潜在的应用, 随着合成技术的发展, 掺杂单壁碳纳米管(SWCNTs)吸引了越来越多的注意[7,8]. 由于与碳相似的原子半径, 硼和氮是最为广泛使用的掺杂原子. 这种掺杂已经通过弧光放电[9]、高温分解[10]、化学气相淀积[11]和取代反应[12]等不同的技术实现了. 通过掺杂硼和氮原子, 人们可以更为有效地控制 SWCNT 的电子输运性质[3,9]. 最近, 我们研究了单硼和单氮/硼掺杂的带帽 SWCNTs 分子结的电子输运性质, 发现了明显的负微分电阻(NDR)和整流行为[13,14].

尽管化学掺杂在过去十年取得了相当大进步, 但目前仍很难精确控制掺杂浓度和位置. 本文利用非平衡格林函数(NEGF)和第一性密度泛函理论(DFT), 进一步研究多氮/硼掺杂对此分子器件电子输运性质的影响.

图 1 为多氮/硼掺杂带帽 SWCNT (5,5)分子结示意图. 两个 SWCNT 电极通过富勒烯半球来封闭. 氮掺在左 SWCNT, 硼掺在右 SWCNT. 尽管有众多掺杂位置, 我们主要研究在帽的第二层进行掺杂, 因为在前面的研究中, 我们发现氮/硼掺杂在这一层可以产生最好的整流特性[14]. 因此, 我们在这一层增加氮/硼的数目来研究整流行为随氮/硼数目和位置的变化. 如图 1 所示, 考虑对称性, 我们构建了七个模型: 1NB, 2NB_*ab*, 2NB_*ac*, 3NB_*abc*, 3NB_*acd*, 4NB 和 5NB, 其中 NB 代表氮和硼原子, 1~5 表示氮/硼的数目, *a*~*c* 表示这一层中可能的掺杂位置. 在理论模拟中, 分子结分为三部分, 即左半无限电极(L)、中间散射区(C)和右半无限电极(R). 与前面的研究一样[13,14], 两帽之间的距离设为 0.35 nm, C 区利

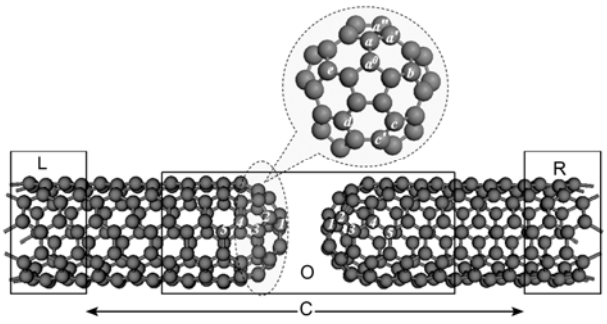


图 1 带帽 SWCNT 分子结示意图
L, R, C, O 代表不同的分区, 1~5 表示碳原子的层数, a^0, *a*~*e*, *a*′(*c*′), *a*″分别表示第 1 层, 第 2 层, 第 3 层和第 4 层中的掺杂位置

英文版见: Zhao P, Liu D S. Electronic transport properties of capped-carbon-nanotube-based molecular junctions with multiple N and B dopants. Chin Sci Bull, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-5148-5

用 SIESTA 软件来进行结构优化[15]. 输运计算采用 ATK 软件[16,17], ATK 基于 NEGF 和 DFT.

图 2 给出了 7 种模型零偏压下的透射谱. 很明显, 透射谱强烈依赖于掺杂原子的数目和位置. 1NB 中, 在费米能级 E_F 附近有两个透射峰. 4NB 中, 一个宽而强的透射峰位于 E_F 处. 3NB_*acd* 中, 在 E_F 之下有两个强的透射峰. 在其他分子结中, E_F 附近的透射峰都非常弱.

图 3 给出了计算得到的 7 种模型的 *I-V* 曲线. 偏压范围为−1.0~1.0 V. 很明显, *I-V* 曲线强烈依赖于掺杂原子数目和掺杂位置. 1NB 出现明显的整流行为, 在整个偏压范围内正向电流 $I_{forward}$ 均明显大于反向电流 $I_{backward}$(这一点从图 3 插图可以看得更清楚). 当更多的杂质原子(除 4NB)掺到碳晶格时, $I_{forward}$ 减弱, 而 $I_{backward}$ 加强. 因此, 整流性能降低. 作为衡量指标, 图 4 给出了整流比 $R(V)=|I_{forward}(V)/I_{backward}(V)|$ 随偏压 V 的变化曲线. 可以看到, 当掺杂 N/B 多于 1 时, 整流比显著降低. 有意思的是, 随着掺杂位置的变化, 整流方向甚至发生逆转. 例如, 如图 4 插图显示, 3NB_*abc* 与 3NB_*acd* 的整流方向相反.

与其他模型比较, 通过 4NB 的电流明显增强. 特别地, 4NB 中出现了明显的 NDR(这一点从图 3 插图可以看得更清楚). 一开始, 通过 4NB 的电流随偏压增加而近线性地快速增大. 但当偏压大于 0.4 V(−0.25 V) 时, 电流明显降低. NDR 是一种非常有用的性质, 在高频振荡器[18]、模数转换器[19]和逻辑器件[20]等方面有广泛应用. 尽管在很多分子器件中已经发现了 NDR, 但一般只在较高偏压下才能出现[21~24]. 因此, 我们的结果可用于发展低偏压 NDR 器件以降低功耗.

电流是偏压窗口(BW)内透射谱的积分, 因此, 为了理解得到的整流和 NDR 行为, 我们分别计算了 1NB 在 0.6, 0 和−0.6 V 以及 4NB 在 0, −0.25 V(峰)和−0.5 V(谷)下的透射谱, 如图 5 所示.

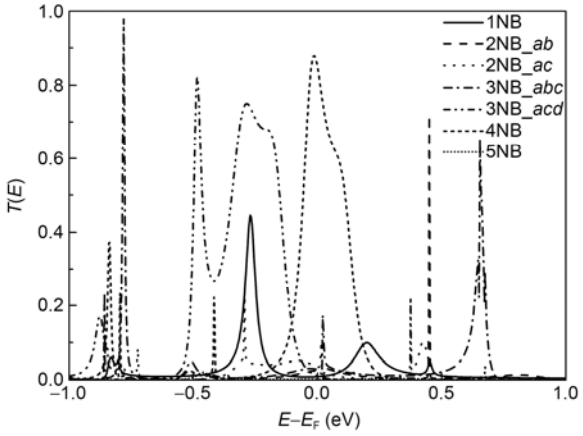


图 2 1NB, 2NB_*ab*, 2NB_*ac*, 3NB_*abc*, 3NB_*acd*, 4NB 和 5NB 的零偏压透射谱
能量原点为费米能级 E_F

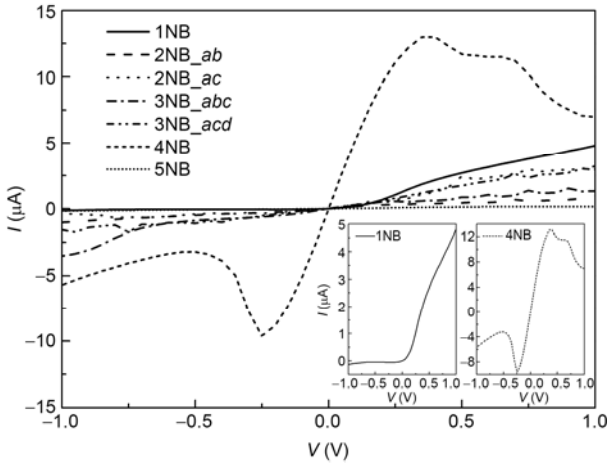


图 3 1NB, 2NB_*ab*, 2NB_*ac*, 3NB_*abc*, 3NB_*acd*, 4NB 和 5NB 的 *I-V* 曲线
插图显示 1NB 出现明显的整流行为, 4NB 出现低偏压 NDR 行为

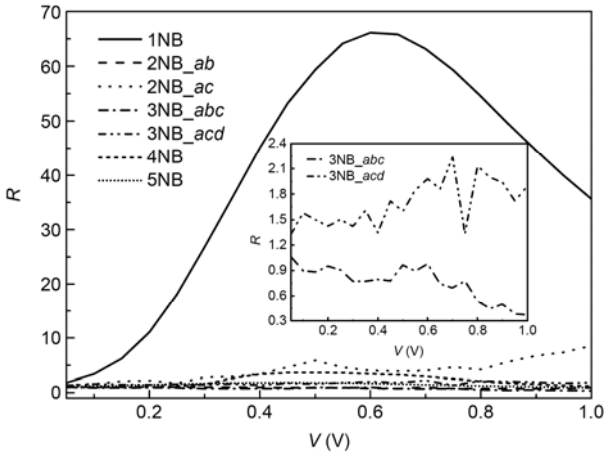


图 4 1NB, 2NB_*ab*, 2NB_*ac*, 3NB_*abc*, 3NB_*acd*, 4NB 和 5NB 的整流比曲线
插图显示 3NB_*abc* 与 3NB_*acd* 的整流比曲线

1NB 中, 零偏压时在 E_F 附近有两个透射峰. 随着正向偏压的增加, 两个峰均向左位移, 在 BW 中的积分面积随之增加, 使得 $I_{forward}$ 明显增大. 相反, 随着反向偏压的增加, E_F 左边的峰向左位移, E_F 右边的峰向右位移. 因此, 在 BW 中没有任何透射峰, 电子只能通过非共振隧穿进行输运, 这就强烈抑制了 $I_{backward}$. 4NB 中, 零偏压时 E_F 处有一个宽而强的透射峰. 当施加 –0.25 V 偏压时, 透射峰的变化非常微弱, 峰的大部分进入了 BW 中, 导致电流最初地增加. 然而, 当施加–0.5 V 偏压时, 透射峰向左发生了显著位移, 其高度同时降低. 总透射峰高度的减小超过了 BW 的变宽带来的增加, 导致电流的净减小. 因此, 当偏压超过 –0.25 V 时, 出现了 NDR.

为了理解这些透射峰的来源以及他们随偏压位移的原因, 我们分别计算了 1NB 在 0, ±0.6 V 下以及 4NB 在 0, –0.25 和–0.5 V 下左电极(实线)和右电极(虚线)的投影态密度(PDOS)谱, 如图 6 所示. 众所周知, 透射峰和 PDOS 峰有良好的对应关系[25]. 1NB 中, 零偏压时分别在–0.26, 0.19 和 0.44 eV 处有三个 PDOS 峰. 两套 PDOS 峰的交叠产生了零偏压透射谱中的三个透射峰(图 5(a)中). 随着正向偏压的增加, 所有 PDOS 峰均向低能端位移, 导致透射峰向左位移(图 5(a)上). 相反, 随着反向偏压的增加, 来自左电极的 PDOS 峰向低能端位移, E_F 以下来自右电极的 PDOS 峰也向低能端位移, 但 E_F 以上来自右电极的 PDOS 峰却向高能端位移. 因此, 透射峰超出了 BW 的范围(图 5(a)下), 对电流积分没有贡献. 4NB 中, 零偏压时 E_F 附近来自左右电极的 PDOS 峰有大的交叠. 随着反向偏压的增加, 来自左电极的 PDOS 峰向低能端位移, 来自右电极的 PDOS 峰却向高能端位移. 当施加–0.25 V 偏压时, PDOS 峰的位移非常微弱, E_F 附近两套 PDOS 峰的交叠仍然很大. 因此, 在 BW 内仍然有一个宽而强的透

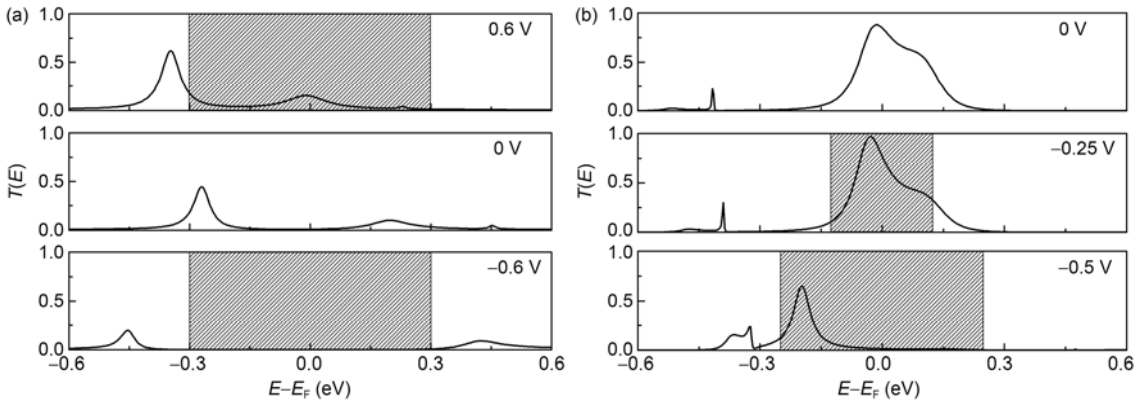


图 5　(a) 1NB 在 0.6, 0 和–0.6 V 下的透射谱; (b) 4NB 在 0, –0.25 和–0.5 V 下的透射谱

阴影区域代表偏压窗口

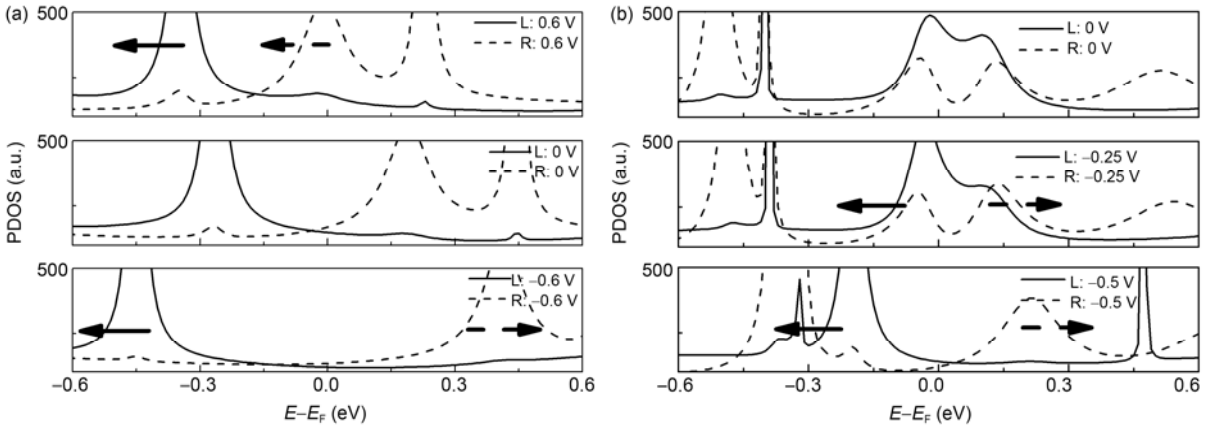


图 6　(a) 1NB 在 0.6, 0 和–0.6 V 下左电极(实线)和右电极(虚线)的 PDOS 谱; (b) 4NB 在 0, –0.25 和–0.5 V 下左电极(实线)和右电极(虚线)的 PDOS 谱

L 和 R 分别代表左右电极, 箭头表示 PDOS 随偏压增加发生位移的方向

射峰(图 5(b)中). 随着偏压的增加, PDOS 峰的位移更加明显, E_F 附近的交叠逐渐变小. 因此, 透射峰向左位移, 其高度同时降低(图 5(b)下).

最后, 我们研究了不同碳层掺杂对输运的影响. 我们构建了 6 个模型: 2NB_*aa′*, 2NB_*aa″*, 2NB_*ac′*, 3NB_*aa′a″*, 4NB_*aa*^{0}*a′a″*和 4NB_*aa′cc′*, 其中 a^0, *a′*(*c′*)和 *a″*分别表示第 1, 第 3 和第 4 层可能的掺杂位置. 计算得到的 *I-V* 和整流比曲线如图 7 所示. 可以看到, 不同层掺杂会对输运产生影响, 例如, 低偏压(–0.2 V)NDR 仅在 2NB_*aa′*, 2NB_*aa″*, 2NB_*ac′*和 4NB_ *aa′cc′* 中出现. 但是, 相较于单 N/B 掺杂情形, 这 6 个模型的整流比仍然显著降低.

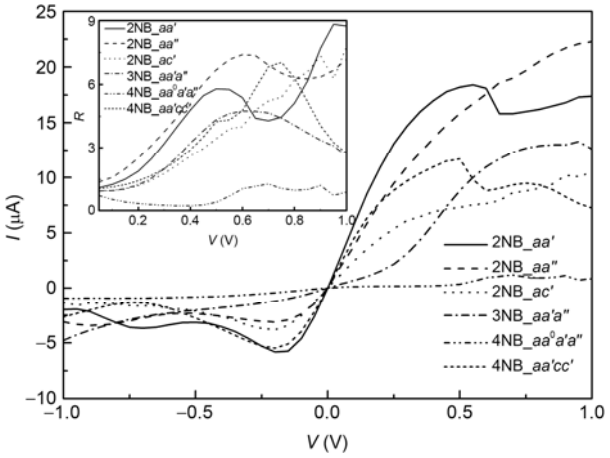


图 7 2NB_*aa′*, 2NB_*aa″*, 2NB_*ac′*, 3NB_*aa′a″*, 4NB_*aa*^{0}*a′a″*和 4NB_*aa′cc′*的 *I-V* 曲线

插图显示相应的整流比曲线

总之, 利用 NEGF+DFT 我们研究了多氮/硼掺杂带帽 SWCNT 分子结的电子输运特性. 结果显示掺杂 N/B 数目和位置显著影响其电子输运性质. 单氮/硼掺杂时出现最好的整流行为. 随着掺杂原子数目的增多, 整流性能显著降低. 此外, 一些掺杂情形在非常低的偏压下出现明显的 NDR 行为. 相信我们的结果将有助于 SWCNT 在高性能整流和低偏压 NDR 器件中的应用.

参考文献

1 Iijima S. Nature, 1991, 354: 56–58
2 Zhang Z Y, Liang X L, Wang S, et al. Nano Lett, 2007, 7: 3603–3607
3 Zhao P, Wang P J, Zhang Z, et al. Phys Lett A, 2010, 374: 1167–1171
4 Zhao P, Wang P J, Zhang Z, et al. Solid State Commun, 2009, 149: 928–931
5 Khazaei M, Lee S U, Pichierri F, et al. J Phys Chem C, 2007, 111: 12175–12180
6 Shin K, Jeon H, Park C E, et al. Org Electron, 2010, 11: 1403–1407
7 Zhou C W, Kong J, Yenilmez E, et al. Science, 2000, 290: 1552–1555
8 Bachtold A, Hadley P, Nakanishi T, et al. Science, 2001, 294: 1317–1320
9 Stephan O, Ajayan P M, Colliex C, et al. Science, 1994, 266: 1683–1685
10 Terrones M, Benito A M, Manteca-Diego C, et al. Chem Phys Lett, 1996, 257: 576–582
11 Yu J, Ahn J, Yoon S F, et al. Appl Phys Lett, 2000, 77: 1949–1951
12 Han W, Bando Y, Kurashima K, et al. Chem Phys Lett, 1999, 299: 368–373
13 Zhao P, Liu D S. Chin Sci Bull, 2010, 55: 4104–4107
14 Zhao P, Liu D S, Zhang Y, et al. Chin Phys Lett, 2011, 28: 047301
15 Soler J M, Artacho E, Gale J D, et al. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 2745–2779
16 Taylor J, Guo H, Wang J. Phys Rev B, 2001, 63: 245407
17 Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, et al. Phys Rev B, 2002, 65: 165401
18 Brown E R, Söderström J R, Parker C D, et al. Appl Phys Lett, 1991, 58: 2291–2293
19 Broekaert T P E, Brar B, Van der Wagt J P A, et al. IEEE J Solid State Circuits, 1998, 33: 1342–1349
20 Mathews R H, Sage J P, Sollner T C L G, et al. Proc IEEE, 1999, 87: 596–605
21 Chen J, Reed M A, Rawlett A M, et al. Science, 1999, 286: 1550–1552
22 Long M Q, Chen K Q, Wang L L, et al. Appl Phys Lett, 2008, 92: 243303
23 An Y P, Yang C L, Wang M S, et al. J Phys Chem C, 2009, 113: 15756–15760
24 Zhao P, Fang C F, Xia C J, et al. Appl Phys Lett, 2008, 93: 013113
25 Shi X Q, Dai Z X, Zheng X H, et al. J Phys Chem B, 2006, 110:16902–16907