

# Структурные и электронные свойства однослойных нанотрубок с частичным замещением углерода азотом

В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Розы Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: shev@fti.dn.ua*

Статья поступила в редакцию 25 февраля 2011 г., после переработки 5 апреля 2011 г.

Методами теории функционала плотности выполнены расчеты зонной структуры углеродно-азотной нанотрубки типа «зигзаг» (8, 0) с концентрацией атомов азота 6,25%, 12,5% и 25% и углеродно-азотной нанотрубки типа «кресло» (5, 5) с концентрацией атомов азота 10% и 20%. Расчеты проведены с учетом не только поперечной, но и продольной оптимизации структурных параметров нанотрубок. При увеличении концентрации азота структура нанотрубок существенно искажается как в продольном, так и в поперечном направлении. В частности, их поперечный профиль перестает быть окружностью. Выявлена зависимость энергий межзонных электронных переходов от концентрации азота, которая проявляется в виде изменения положения пиков в спектре оптического поглощения.

Методами теорії функціонала щільності виконано розрахунки зонної структури вуглецево-азотної нанотрубки типу «зигзаг» (8, 0) з концентрацією атомів азоту 6,25%, 12,5% та 25% і вуглецево-азотної нанотрубки типу «крісло» (5, 5) з концентрацією атомів азоту 10% і 20%. Розрахунки проведено з урахуванням не лише поперечної, але і подовжньої оптимізації структурних параметрів нанотрубок. При збільшенні концентрації азоту структура нанотрубок істотно спотворюється як в подовжньому, так і в поперечному напрямі. Зокрема, їх поперечний профіль перестає бути колом. Виявлено залежність енергій міжзонних електронних переходів від концентрації азоту, яка проявляється у вигляді зміни положення піків в спектрі оптичного поглинання.

PACS: 71.20.Tx Фуллерены и подобные материалы, интеркалированные соединения;  
73.22.-f Электронная структура наноразмерных материалов и подобных систем;  
78.67.Ch Нанотрубки.

Ключевые слова: электронная структура, углеродно-азотная нанотрубка, зонная структура, уровень Ферми, оптическое поглощение.

## Введение

Идеальные углеродные нанотрубки (НТ) достаточно изучены экспериментально и теоретически. Интерес перемещается к более сложным системам: НТ, естественные поры которых заполнены веществом [1]; НТ, в которых часть атомов углерода замещается атомами других элементов, в частности азотом. Такие структуры могут быть технологически более привлекательными. Атом азота является идеальным замещающим объектом, поскольку он легко может быть включен в углеродную сетку через различные лабораторные методы, такие как заместительная реакция [2], электродуговое испарение и магнетронное распыление [3,4].

Концентрация азота в НТ обычно небольшая, менее 5% [5]. Но в некоторых исследованиях было получено и более высокое содержание азота: 12% [6], 10–19% [7], а в отдельных нанодоменах до 30% [3].

В работе [8] рассматриваются три варианта взаимодействия углеродной НТ с азотом: замещение атома углерода атомом азота, замещение атома углерода атомом азота с образованием рядом вакансии и абсорбция атома азота. В последнем случае связь С–С разрывается, и атомы углерода связываются с атомом азота, который находится над поверхностью НТ. В нашей работе исследовано только замещение атомов углерода атомами азота.

**Метод расчета**

Электронную структуру НТ рассчитывали в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн) — пакет WIEN2k [9]. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA — generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [10]. Радиусы атомных сфер  $R_{mf}$  составляли 0,661 Å (C) и 0,688 Å (N). Интегрирование выполняли методом тетраэдров [11] для 36 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствовал энергии 20,3 Ридб. В результате проведения самоогласованных расчетов найдены оптимизированные позиции всех атомов и полная энергия системы, а затем рассчитана зонная структура соединения, плотность электронных состояний и т.д. При этом уровень Ферми всегда принимали за точку отсчета. При оптимизации выполнялось требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше чем 0,1 эВ/Å.

Теоретическое исследование электронной структуры углеродных НТ в зависимости от содержания в них атомов азота желательнее проводить на относительно простых объектах, чтобы можно было проанализировать полученные при этом результаты. Поэтому выбрали НТ типа «зигзаг» (8, 0) и НТ типа «кресло» (5, 5). Первая является полупроводником, а вторая обладает металлической проводимостью. Эти же НТ изучали и в работе [12]. НТ (5, 5) исследовали также в статье [8]. Во всех этих случаях рассматривали существенно меньшие концентрации азота, чем в нашей работе. В неэмпирических расчетах углеродных НТ основное внимание уделяли поперечной оптимизации [13–15] и крайне редко проводили оптимизацию в продольном направлении [16]. Обычно выбирают продольную постоянную решетки, которая получается после сворачивания графитовой плоскости в НТ. Она равна  $3d_0$  и  $3^{1/2}d_0$  для НТ «зигзаг» и «кресло» соответственно, а  $d_0 = 1,42$  Å — это длина связи C–C в графитовой плоскости. Насколько важна продольная оптимизация видно, например, из того факта, что без нее запрещенная щель в НТ (8, 0) равна 0,647 эВ, а с продольной оптимизацией 0,627 эВ.

**Результаты и их обсуждение**

Для НТ (8, 0) рассматривали следующие варианты концентрации азота: 6,25%, 12,5% и 25%. Для НТ (5, 5) — 10% и 20%. Распределение азота во всех случаях по НТ равномерное. В таблицах 1 и 2 приведены структурные параметры НТ (8, 0) и (5, 5) после оптимизации.

Таблица 1. Оптимизированные параметры неэмпирического расчета НТ (8, 0). Все расстояния в Å.

Концентрация азота, %	$C_{nt}$	$R_C$	$R_N$	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$
0	8,070	3,192	—	1,421	1,438	—	—
6,25	8,050	3,186	3,234	1,407	1,442	1,387	1,429
12,5	7,990	3,180	3,209	1,400	1,439	1,381	1,426
25	7,849	3,195	3,146	1,383	1,433	1,379	1,412

П р и м е ч а н и е:  $C_{nt}$  — продольная постоянная НТ;  $R_C$  — среднее расстояние от оси НТ до атомов углерода;  $R_N$  — среднее расстояние от оси НТ до атомов азота;  $d_1$  — средняя длина связи C–C, параллельная оси НТ;  $d_2$  — средняя длина других связей C–C;  $d_3$  — средняя длина связи C–N, параллельная оси НТ;  $d_4$  — средняя длина других связей C–N.

Таблица 2. Оптимизированные параметры неэмпирического расчета НТ (5, 5). Все расстояния в Å.

Концентрация азота, %	$C_{nt}$	$R_C$	$R_N$	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$
0	4,659	3,445	—	1,433	1,428	—	—
10	4,636	3,377	3,830	1,426	1,418	1,466	1,425
20	4,590	3,297	3,401; 3,944	1,365; 1,458	1,391; 1,433	1,434	1,441

П р и м е ч а н и е:  $C_{nt}$  — продольная постоянная НТ;  $R_C$  — среднее расстояние от оси НТ до атомов углерода;  $R_N$  — среднее расстояние от оси НТ до атомов азота;  $d_1$  — средняя длина связи C–C, перпендикулярная оси НТ;  $d_2$  — средняя длина других связей C–C;  $d_3$  — средняя длина связи C–N, перпендикулярная оси НТ;  $d_4$  — средняя длина других связей C–N.

Как видно из данных табл. 1, структура НТ (8, 0) с ростом содержания азота претерпевает существенные изменения. Уменьшается продольная постоянная решетки, так как падает длина связей  $d_1$  (табл. 1, столбец 5). Из-за лишнего электрона азот сильнее притягивается к углероду, поэтому длины связей C–N короче аналогичных связей C–C. Азот при концентрации 6,25% находится над поверхностью трубки, при концентрации 12,5% значительно ближе к поверхности НТ, а при концентрации 25% ближе к оси НТ, чем ее углеродная поверхность (табл. 1, столбец 4). С этим обстоятельством, наверное, и связан нелинейный характер изменения среднего радиуса  $R_C$  углеродной НТ (табл. 1, столбец 3).

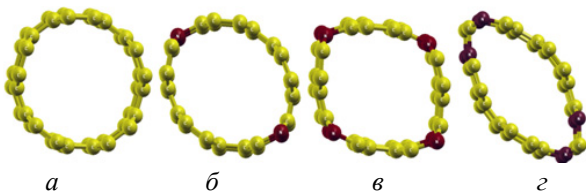


Рис. 1. Вид сверху на оптимизированную структуру НТ (5, 5): идеальную (а); с концентрацией азота 10% (б); с концентрацией азота 20% (в); с неравномерным распределением азота, концентрация последнего 20% (г). Светлыми кружками обозначены атомы углерода, темными — атомы азота.

Структура НТ (5, 5) (табл. 2) с ростом содержания азота меняется радикально. При концентрации азота в 10%  $R_C$  также уменьшается, как и в предыдущем случае, но разброс значений становится огромным: от 3,170 до 3,716 Å. При концентрации азота в 20% связи  $d_1$  и  $d_2$  разделяются на короткие и длинные. Коротких в два раза больше. Рисунок 1 наглядно демонстрирует данную ситуацию. Оптимизация приводит к тому, что трубки перестают иметь форму кругового цилиндра. При концентрации азота в 10% (рис. 1,б) поперечный профиль НТ становится слегка овальным, при концентрации азота в 20% (рис. 1,в) профиль становится скорее прямоугольным, чем круглым. На рис. 1,г приведен также пример структуры НТ (5, 5) с неравномерным распределением азота концентрации 20%. Из него следует, что, меняя целенаправленно пространственное распределение азота в НТ, можно получать соответственно и заданный поперечный профиль НТ. Заметим также, что структура содержащих азот многослойных углеродных нанотрубок известна как бамбукообразная (bamboo-like), т.е. уже в многослойных нанотрубках она искажена по сравнению с идеальной цилиндрической формой [5,6].

На рис. 2 представлена зонная структура всех рассматриваемых состояний НТ (8, 0). Согласно данным рис. 2,а, идеальная углеродная НТ «зигзаг» (8, 0) представляет собой типичный полупроводник с прямой

запрещенной щелью. Потолок валентной зоны, как и дно зоны проводимости, расположены в точке Г. Замена всего двух атомов углерода на атомы азота (рис. 2,б) в элементарной ячейке (32 атома) приводит к существенным изменениям в зонной структуре. Пять ветвей пересекают уровень Ферми и объект становится металлом. При этом уровень Ферми поднимается на 1,09 эВ, а энергетические зоны, как валентные, так и проводимости, опускаются примерно на 1,3 эВ. В то же время их смещение не сводится только к параллельному переносу. Существует заметный разброс в сдвиге зон вниз, от 1,05 до 1,50 эВ, что подтверждает вывод работ [17,18]. Таким образом, сдвиг энергетических уровней обусловлен повышением уровня Ферми, но не сводится к нему — эти величины имеют различные значения. Изменения в зонной структуре НТ (8, 0) при концентрациях азота 12,5% (рис. 2,в) и 25% (рис. 2,г) также соответствуют вышеприведенному утверждению. Уровень Ферми увеличивается на 1,335 и 1,585 эВ, а среднее понижение зон составляет 1,6 и 2,3 эВ. В рассматриваемом интервале практически все зоны представляют собой гибридизированные  $P$ -состояния углерода и азота.

Графики плотности электронных состояний (рис. 3) также показывают, что с ростом содержания азота электронная структура НТ (8, 0) претерпевает значительные изменения. Приведенные на рис. 3 кривые  $N_C(E)$  и  $N_N(E)$  представляют собой просуммированные соответствующие плотности электронных состояний внутри сфер с центрами на ядрах ионов и радиусами  $R_{mi}$ . Сравнивая кривые  $N_{tot}(E)$  и  $N_C(E)$  на рис. 3,а, видим, что электронная плотность идеальной НТ существенно локализована вблизи ядер. Это в значительной степени объясняет высокие механические свойства НТ [19]. Плотность состояний на уровне Ферми по мере увеличения концентрации азота (6%, 12,5% и 25%) медленно растет: 5,34, 5,71 и 6,45 состояний/(эВ·ячейку). Таким образом, химическая активность, проводимость НТ (8, 0) увеличиваются, эмиссионные свойства улучша-

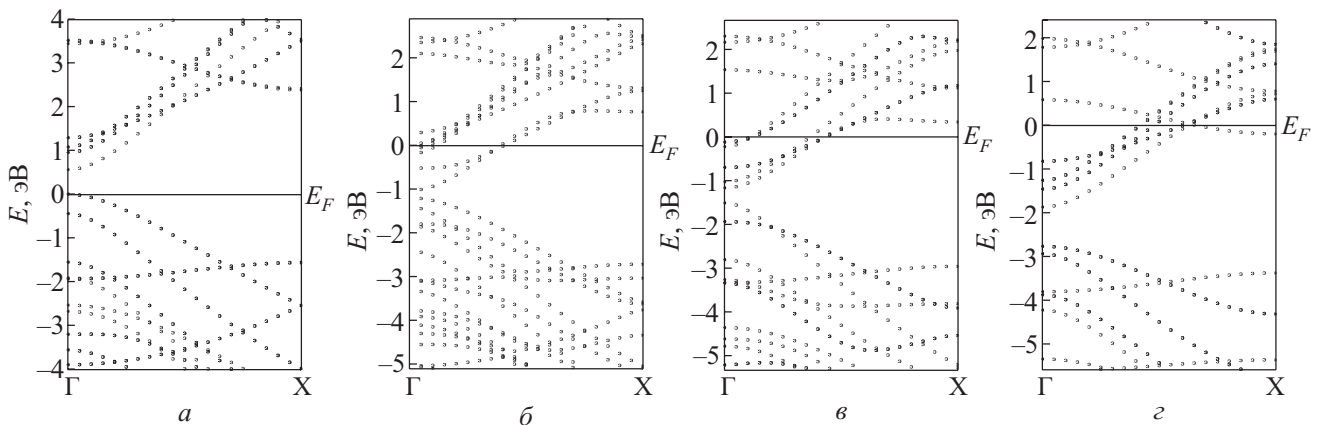


Рис. 2. Зонная структура НТ «зигзаг» (8, 0): идеальной (а); с концентрацией азота 6,25% (б); с концентрацией азота 12,5% (в); с концентрацией азота 25% (г).

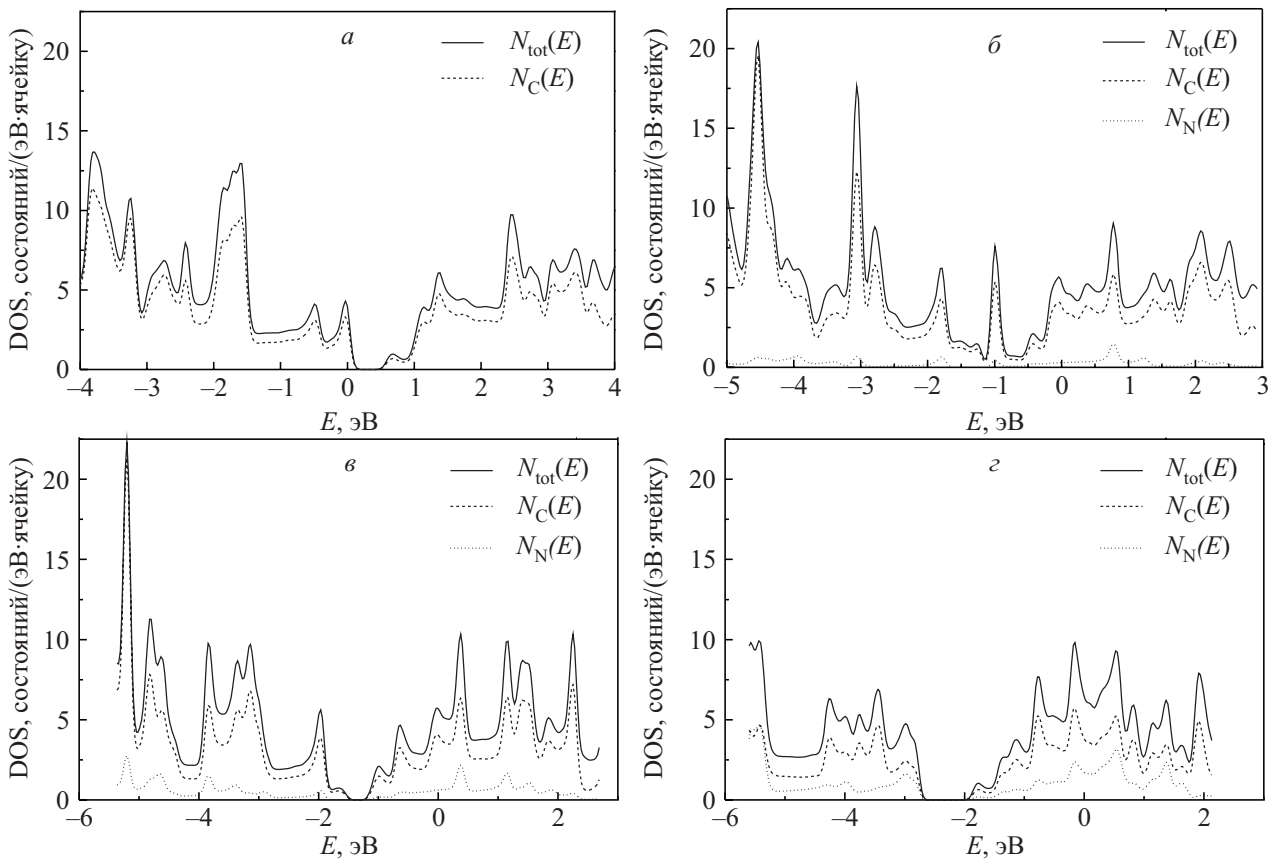


Рис. 3. Плотность электронных состояний НТ «зигзаг» (8, 0): идеальной (а); с концентрацией азота 6,25% (б); с концентрацией азота 12,5% (в); с концентрацией азота 25% (г).  $N_{tot}(E)$  — полная плотность электронных состояний;  $N_C(E)$  — плотность электронных состояний углерода;  $N_N(E)$  — плотность электронных состояний азота.

ются. Вклад в плотность состояний электронов азота (рис. 3), на удивление, небольшой. На уровне Ферми соответственно: 0,29, 0,62 и 1,72 состояний/(эВ·ячейку). Но именно этот вклад и обеспечивает рост плотности состояний на уровне Ферми.

Изменения электронной структуры НТ (5, 5) в зависимости от содержания азота, как видно на рис. 4 и рис. 5, аналогичны НТ (8, 0). Но имеются и существен-

ные отличия. Так, увеличение уровня Ферми НТ (5, 5) в процессе замещения атомов углерода атомами азота невелико: при 10% концентрации азота только 0,508 эВ, при увеличении концентрации азота до 20% сдвиг уровня Ферми еще меньше — 0,309 эВ. Понижение энергетических зон в обоих случаях несравнимо больше — 0,9 и 1,3 эВ соответственно.

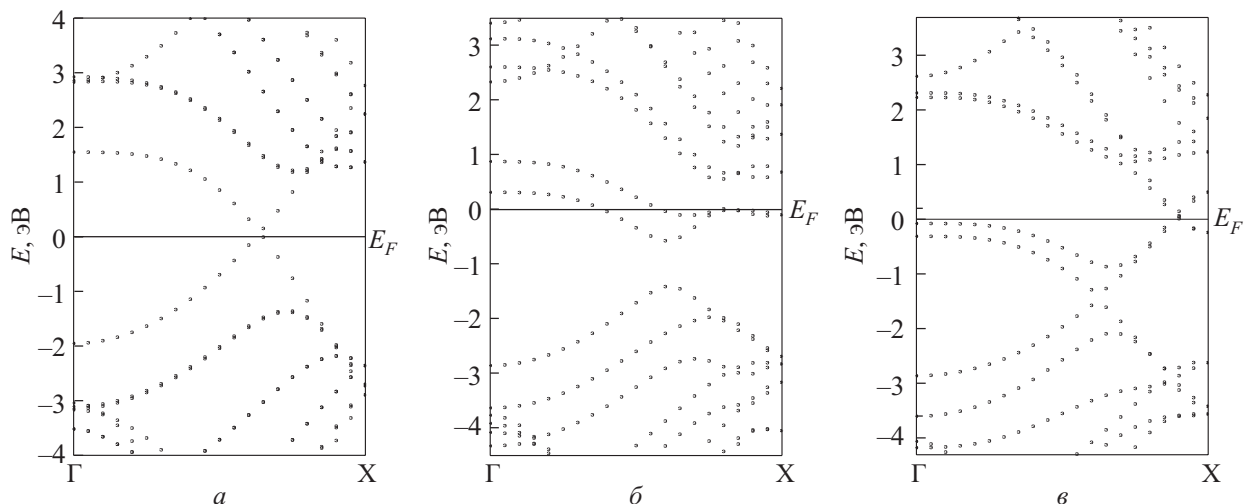


Рис. 4. Зонная структура НТ «кресло» (5, 5): идеальной (а); с концентрацией азота 10% (б); с концентрацией азота 20% (в).

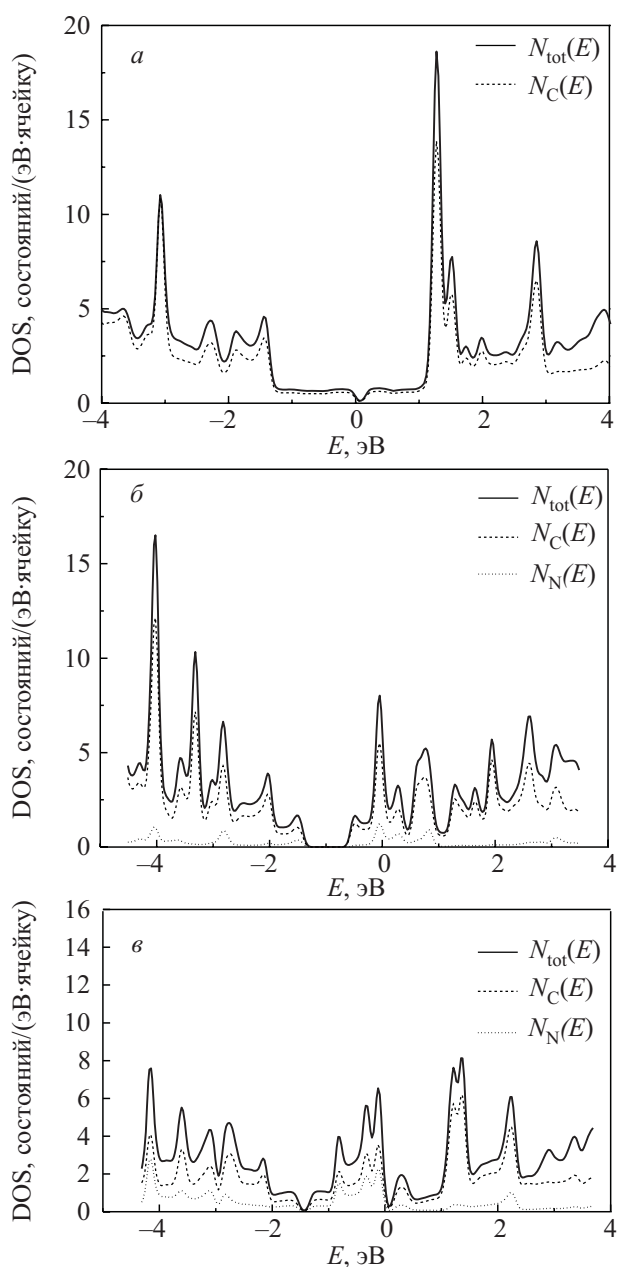


Рис. 5. Плотность электронных состояний НТ «кресло» (5, 5): идеальной (а); с концентрацией азота 10% (б); с концентрацией азота 20% (в).  $N_{tot}(E)$  — полная плотность электронных состояний;  $N_C(E)$  — плотность электронных состояний углерода;  $N_N(E)$  — плотность электронных состояний азота.

Повышение уровня Ферми для металла равно уменьшению работы выхода электрона. В [6] исследовали НТ с концентрацией азота около 12%. Уменьшение работы выхода получилось равным 0,5 эВ. Совпадение с нашими результатами — для НТ (5, 5) при концентрации 10% уменьшение работы выхода равно 0,508 эВ — очень хорошее. Для полупроводниковой НТ (8, 0) при концентрации азота 12,5% уменьшение работы выхода 0,708 эВ (от 1,335 до 0,627 эВ). Здесь учитывается, что в полупроводниках работа выхода дополнительно увеличивается на ширину запрещенной щели.

Результат также близок к экспериментальному значению [6].

Как известно, оптические спектры поглощения содержат информацию о структурных параметрах НТ. Мы рассчитали для всех вариантов мнимую часть диэлектрической функции  $\epsilon_2$ , которая пропорциональна оптическому поглощению. Предполагается, что свет поляризован параллельно оси НТ. На рис. 6 приведены полученные нами результаты для НТ (8, 0). Пики на кривых 1–4 показывают энергии переходов  $E_{ii}$  между валентными зонами и зонами проводимости при соблюдении соответствующих правил отбора. При концентрациях азота 6,25% и 12,5% (кривые 2, 3) энергии межзонных переходов  $E_{ii}$  смещаются в сторону их уменьшения (красный сдвиг). Зонная картина (рис. 2,б,в) объясняет это явление. Большое количество зон находится вблизи уровня Ферми, поэтому величины переходов уменьшаются. Амплитуда оптического поглощения резко падает при концентрации азота в 25%, а  $E_{ii}$  увеличиваются (синий сдвиг). Зонная структура на рис. 2,г дает объяснение и этому эффекту. Только с энергии 3,3 эВ (разница между нижней свободной зоной и наивысшей валентной зоной) может начаться оптическое поглощение.

Все происходит аналогично и в случае НТ (5, 5) (рис. 7). При небольшой степени замещения (кривая 2) атомов углерода атомами азота энергии межзонных переходов  $E_{ii}$  понижаются, а при большой концентрации азота в НТ (кривая 3)  $E_{ii}$  — повышаются.

### Выводы

Неэмпирические расчеты показывают, что при концентрации азота более 10% возможно существенное искажение структуры НТ. Поперечный профиль НТ перестает быть окружностью.

Повышение уровня Ферми и связанное с этим понижение энергетических зон в основном объясняют из-

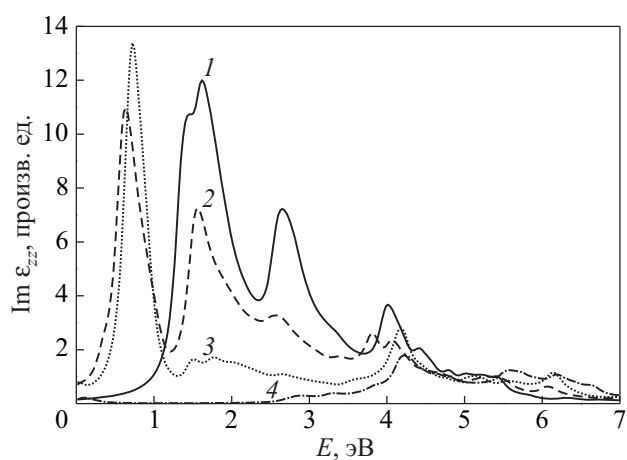


Рис. 6. Спектр оптического поглощения НТ (8, 0): идеальной (1); с концентрацией азота 6,25% (2); с концентрацией азота 12,5% (3); с концентрацией азота 25% (4).

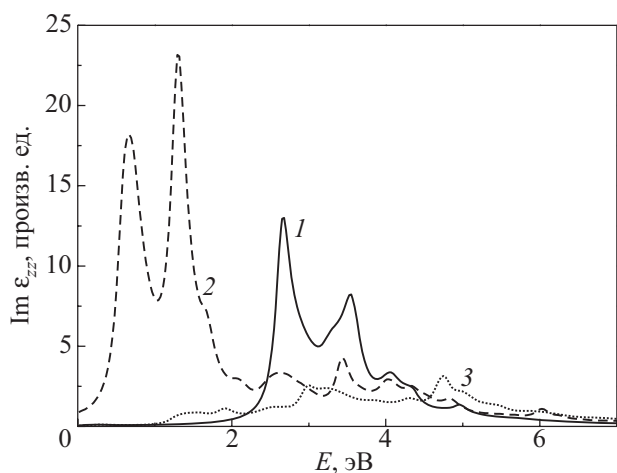


Рис. 7. Спектр оптического поглощения НТ (5, 5): 1 — идеальной; 2 — с концентрацией азота 10%; 3 — с концентрацией азота 20%.

менения электронных свойств НТ, связанные с повышением в ней концентрации азота.

Энергии межзонных переходов  $E_{ij}$  смещаются в сторону меньших энергий относительно  $E_{ij}$  идеальной НТ, если концентрация азота в НТ меньше 12,5%, а при концентрации азота в НТ больше 20% энергии межзонных переходов  $E_{ij}$  смещаются в сторону больших энергий.

Полученные нами значения работы выхода электрона при определенной концентрации азота довольно близки к полученным экспериментальным путем. Важным нам представляется и тот факт, что при увеличении концентрации азота меняется (уменьшается) продольная постоянная НТ.

Работа выполнена при поддержке целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины (тема № 197).

1. H. Maki, S. Suzuki, T. Sato, and K. Ishibashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 2486 (2007).
2. D. Golberg, Y. Bundo, W. Han, K. Kurashima, and T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **308**, 337 (1999).
3. K. Suenaga, M.P. Johanson, V. Helegren, E. Broitman, L.R. Wallenberg, C. Colliex, J.-E. Sundgren, and L. Hultman, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 695 (1999).
4. A.C. Kudashov, A.V. Okotrub, N.F. Yudanov, A.I. Romanenko, L.G. Bulusheva, O.G. Abrosimov, A.L. Chuvilin, E.M. Pazhetov, and A.I. Boronin, *Phys. Solid State* **44**, 652 (2002).
5. R. Droppa, Jr., C.T.M. Ribeiro, A.R. Zanatta, M.C. dos Santos, and F. Alvarez, *Phys. Rev.* **B69**, 045405 (2004).
6. S.H. Lim, H.I. Elim, X.Y. Gao, A.T.S. Wee, W. Ji, J.Y. Lee, and J. Lin, *Phys. Rev.* **B73**, 045402 (2006).
7. M. Glerub, M. Castignolles, M. Holzinger, G. Hug, A. Loiseau, and P. Bernier, *Chem. Commun. (Cambridge)* **20**, 2542 (2003).

8. M. Zhao, Y. Xia, J.P. Lewis, and R. Zhang, *J. Appl. Phys.* **94**, 2398 (2003).
9. P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, and S.B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
10. J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
11. P.E. Blochl, O. Jepsen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev.* **B49**, 16223 (1994).
12. A.H. Nevidomssky, G. Csanyi, and M.C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 105502 (2003).
13. D. Kienle, J.I. Gerda, and A.W. Ghosh, *J. Appl. Phys.* **100**, 043714 (2006).
14. I. Cabria, J.W. Mintmire, and C.T. White, *Phys. Rev.* **B67**, 121406 (2003).
15. H.J. Liu and C.T. Chan, *Phys. Rev.* **B66**, 115416 (2002).
16. T. Miyake and S. Saito, *Phys. Rev.* **B72**, 073404 (2005).
17. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич, *ФНТ* **35**, 183 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 137 (2009)].
18. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич, *ФНТ* **35**, 1133 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 883 (2009)].
19. А.В. Елецкий, *УФН* **177**, 2003 (2007).

## Structural and electronic properties of single-wall carbon nanotubes with various nitrogen content

V.G. Boutko, A.A. Gusev,  
T.N. Shevtsova, and Yu.G. Pashkevich

The band structure of “zigzag” type (8, 0) carbon-nitrogen nanotube with nitrogen atom concentration of 6,25%, 12,5%, and 25% and “armchair” (5, 5) carbon-nitrogen nanotube with nitrogen atom concentration of 10% and 20% is calculated within the density functional theory approach. The calculations are carried out with taking into account such optimizations of nanotube structural parameters as longitudinal as transverse. The structure in lengthwise and crosswise directions is distorted essentially with increasing the nitrogen concentration. In particular, the transverse profile ceases to be circle. It is found that the energies of interband electronic transitions depend on nitrogen concentration, resulting in changing the peaks position in the optical absorption spectrum.

PACS: 71.20.Tx Fullerenes and related materials;  
intercalation compounds;  
**73.22.-f** Electronic structure of nanoscale materials and related systems;  
78.67.Ch Nanotubes.

Keywords: electronic structure, carbon-nitrogen nanotube, band structure, level of Fermi, optical absorption.