

文章编号: 1673-5196(2008)02-0164-05

含有五元环-七元环缺陷的单壁 纳米碳管的能带结构分析

戴剑锋, 戴彤, 王伟

(兰州理工大学 理学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 运用第一性原理的计算方法结合非平衡格林函数(NEGF)和密度泛函理论(DFT)计算带有五元环-七元环拓扑缺陷对的单壁纳米碳管(SWNTs)的输运性质,同时计算(7,0)-(8,0)和(8,0)-(9,0)两种不同类型的纳米碳管异质结的能带结构并比较其与理想(7,0)、(8,0)、(9,0)碳管的的不同.结果表明:五元环-七元环拓扑缺陷对碳管在费米能级附近的输运特性有着很大的影响;不同类型的碳管的连接方式对碳管输运性质的影响也有明显的差异.

关键词: 纳米碳管; 输运性质; 能带结构; 异质结

中图分类号: O561.2 **文献标识码:** A

Energy band analysis of SWNTs with 5-7 element loop defects

DAI Jian-feng, DAI Tong, WANG Wei

(School of Science, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: The computation method of first principle as well as non-equilibrium Green function(NEGF) and density functional theory(DFT) were used to determine the transmission property of single walled carbon nanotubes with 5-7 element loop defects. As a result, the energy band structures of the (7,0)-(8,0) and (8,0)-(9,0) SWNTs' heterojunctions were calculated and compared to those of ideal (7,0), (8,0), (9,0) SWNTs. The result showed that the 5-7 element loop topological defect had great influence on the transmission characteristics of the carbon tubes near the nanometer energy level; and different junction mode could evidently affect the difference in transmission property of electrons.

Key words: carbon nanotubes; transmission property; energy band structure; heterogeneity junctions

纳米碳管自从1991年由Iijima发现以来^[1],其独特的结构和物理、化学、力学特性以及潜在的应用前景备受人们关注.近年来,在理论和实验方面对碳管的结构和输运性质已广泛研究.在理想情况下,SWNTs的主体部分可看成是由石墨烯平面卷曲而成,两端由半个富勒烯封闭的细长圆筒纯碳纳米结构.碳纳米管的结构由手性矢量 $C_h = na_1 + ma_2$ 来描述,其中 a_1, a_2 是单位矢量, n, m 是整数. (n, m) 决定碳纳米管的直径和手性,从而决定碳管的性能.根据不同的直径和手性,碳纳米管可以是金属性也可以是半导体性,但只可能是其中的一种^[2~5],大量的实验和计算结果表明:当 $(n-m)$ 能被3整除时,碳管表现为金属性,否则,表现为半导体性^[6].

SWNTs只有半导体型和金属型两种,这是由其螺旋性和碳管直径决定的,并且半导体型碳管的带隙随着管径的增大而减小,在理想的六角形网格中引入五元环-七元环缺陷就可以将两个不同直径和螺旋性的碳管连接起来,导致金属-金属(M-M),半导体-半导体(S-S),或者金属-半导体(M-S)等几种不同的异质结结构的纳米碳管连接方式(IMJs).这些有趣的电子结构使得碳纳米管成为制造分子器件的理想选材,国内外学者已做了大量的研究工作并取得了一定的进展,研制出基于单壁碳纳米管(SWCNT)的场效应晶体管(CNT-FETs)样品^[7,8].

自从1995年Chico^[9,10]指出:对称轴非平行于轴的纳米碳管的螺旋形会发生一个单位的变化由 (n, m) 转变为 $(n+1, m-1)$, SWNTs IMJs的电学性质已经有较多的实验和理论研究^[11,12],上面给出在锯齿形结构中IMJs性质.这些特性可以使纳米

收稿日期: 2007-03-27

作者简介: 戴剑锋(1963-),男,陕西咸阳人,博士,教授.

尺度的器件完全由碳管形成. 尽管有关碳管异质结的研究已经取得很大进展, 但是, 对于它们的物理性质和几何结构到底有何种紧密联系, 诸如如何由拓扑缺陷(五元环, 七元环, 五元环-七元环缺陷对或者其他不同的连接)来构造 IMJs、对局域态密度、IMJs 的其他电学性能有什么影响等等, 无论是在实验还是在理论上都没有给出确切的答案. 图 1 给出三种碳纳米管的结构形式.

本文旨在研究理想的碳纳米管和带有五元环-七元环缺陷对的单壁纳米碳管的输运性质并进行比

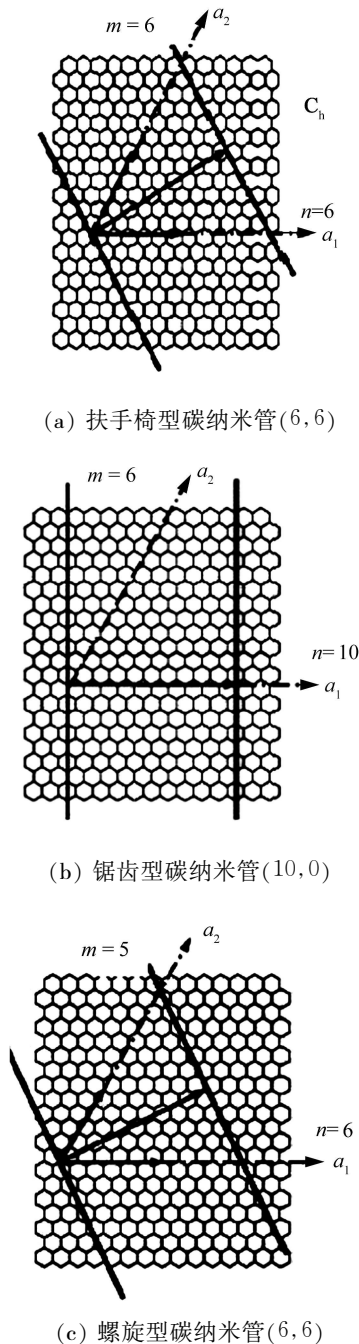


图 1 三种不同螺旋矢量碳纳米管结构图

Fig.1 Chiral vector diagram of three kinds of SWNTs

较研究, 采用基于密度泛函理论的 CASTEP 程序包计算各模型的能带结构, 对相关结果进行探讨.

1 理论模型

运用近年发展起来的实空间非平衡格林函数(NEGF)结合密度泛函理论(DFT)进行计算. 考虑构建纳米碳管加上双探针器件系统模型. 模型的构造如图 2 所示.

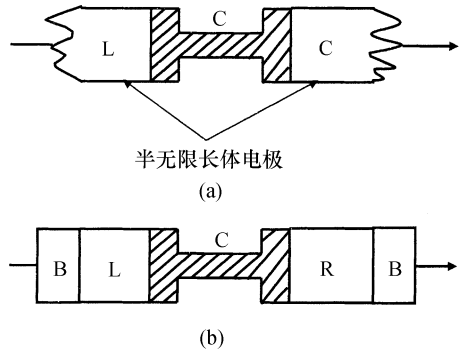


图 2 双探针器件模型

Fig.2 Double probes device model

图 2a 表示两个半无限长左电极(L)和右电极(R)由一个接触区域(C)连接起来. 电子传导方向设为 z . 图 2b 表示仅考虑无限体系里面的一个有限的部分: 在 L 和 R 部分, 哈密顿矩阵元取体电极的值, 外部区域(B)对运输的影响没有直接相应的计算.

由图 2 可知, 左、右两个半无限长的体电极通过中间的接触导体连接起来. 两个电极之间没有直接的相互作用, 仅通过接触导体产生联系, 因此电极之间的哈密顿矩阵元和重叠积分为零. 由此, 图 2a 所示区域可以分成三个部分: 左边(L)、接触导体(C)和右边(R). 假设 L(或者 R)区域的原子是左(或右)半无限长体电极的一部分, 并且分别和 C 区域的原子相互作用. 为了得到体系的输运性能, 只需关心无限体系中有限的 L-C-R 部分, 如图 2 所示. 描述电子分布的密度矩阵可以由体系的格林函数矩阵得出. 原则上, 对于包括全部体电极在内的无限体系, 格林函数矩阵包含一个倒置的无限矩阵. 但由于仅研究 L-C-R 部分的格林函数矩阵和密度矩阵, 因此只需转置这部分的有限矩阵:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}_L + \Sigma_L & V_L & 0 \\ V_L^* & \mathbf{H}_C & V_R \\ 0 & V_R^* & \mathbf{H}_R + \Sigma_R \end{bmatrix} \quad (1)$$

式中: \mathbf{H}_L , \mathbf{H}_R 和 \mathbf{H}_C 分别是区域 L, R 和 C 的哈密顿矩阵; V_L (V_R) 表示 L(R) 和 C 的相互耦合作用; 自能 Σ_L (Σ_R) 是 L(R) 与体电极剩余部分(B)的耦合

用.

式(1)中的 $(\mathbf{H}_{L(R)} + \sum_{L(R)})$ 部分可通过分别计算独立的左、右体电极在 z 方向右周期边界条件的体系得出. 将体电极分割成两个半无限体系, 利用理想构造法或者有效递归法, 可以确定电极的自能 $\Sigma_L(\Sigma_R)$. 矩阵的其它部分 $\mathbf{H}_L, \mathbf{H}_R$ 和 \mathbf{H}_C 依赖于非平衡电子密度.

下面简要介绍如何计算图 2a 所示部分的非平衡态密度矩阵.

当导体的两端加上偏压而造成两电极化学势不平衡, 使得体系处于非平衡状态, 此时用非平衡格林函数描述. 以左电极为例, 未受干扰的电子态 ψ_l^0 从半无限长左电极进来, 受到耦合作用(由推迟格林函数 G 表示), 产生散射态 ψ_l :

$$\psi_l(x) = \psi_l^0(x) + \int dy G(x, y) V_L(y) \psi_l^0(y) \quad (2)$$

正如前面所说, 因为电极之间没有直接的相互作用, 所以有

$$V(r) = V_L(r) + V_R(r) \quad (3)$$

$$V_R(r) \psi_l^0(r) = V_L(r) \psi_r^0(r) = 0 \quad (4)$$

假设电极中的电子态填满至电化学势 $\mu_L(\mu_R)$, 则其散射态构造密度矩阵为

$$D(x, y) = \sum_l \psi_l(x) \psi_l^*(y) n_F(\epsilon_l - \mu_L) + \sum_r \psi_r(x) \psi_r^*(y) n_F(\epsilon_r - \mu_R) \quad (5)$$

式中: n_F 是费米电子分布函数.

一般来说, 对于给定的碳管异质结两边的电极理想的纳米碳管, 为简单起见, 左右电极结构都为四层原子的单胞, 并且中间散射的原子数目大致为 150 个, 这是为了保证中间散射区的五边形-七边形区域比较大. 原子的电子态模型由原子轨道函数线性组合理论(LCAO)^[13]进行模拟计算, 它包括 $\{s, p\}$ 轨道和标准赝势^[14]. 电流计算由 Landauer 公式:

$$I = 2e/h \int_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} dE (f_l - f_r) T(E, V_b)$$

其中, 透射系数 $T(E, V_b)$ 作为电子能量 E 的函数由下式给出:

$$T(E, V_b) = 4 \text{Tr} [\text{Im}(\Sigma^R G^R \Sigma^A)]$$

式中: Σ^{τ} 分别代表左右电极的自能项; $G^{R(A)}$ 为推迟和超前格林函数; $f_{l,r}$ 为相应的电极的电子本征值配分函数. 更进一步的说,

$$\mu_{\min} = \min(\mu + V_b, \mu) \quad \mu_{\max} = \max(\mu + V_b, \mu)$$

代表的是电极的电化学势. 所有物理量的计算都采用标准计算方法^[15,16]. 平衡态时, 电流与电导成正

比, 电导 G 由在费米能级附近的 $G(\mu) = G_0 T(\mu)$ 来计算, 其中 $G_0 = (2e^2)/h \approx 0.078 \text{ k}\Omega^{-1}$ 为普适电导. 本文基于双探针模型计算碳管的透射系数、电导、局域态密度. 选择理想的 $(7, 0)$ 、 $(8, 0)$ 、 $(9, 0)$ 及其 $(7, 0) - (8, 0)$ 和 $(8, 0) - (9, 0)$ 五种不同的碳管模型作为研究对象. 图 3 为一个典型的双探针分子器件模型. 其中最左边四层原子为左电极, 是理想的 $(9, 0)$ 碳管; 最右边四层原子为右电极, 是理想的 $(8, 0)$ 碳管; 中间剩余部分原子是中心散射区部分.

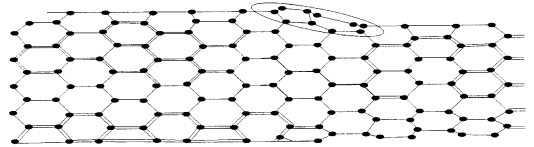


图 3 双探针异质结模型

Fig.3 Double probes heterojunctions model

由图 3 可看出一个半无限长的碳管与两边半无限长的电极相互接触, 中心区的界面层可以看成是一个分子. 它的两边都是接触的碳管电极. 这个电极扩展到 $z = \pm\infty$ 处的电子库, 在此处电子电流是可以收集统计的. 假设双探针的几何结构的输运确定是沿 z 轴方向. 沿着 z 轴并且扩展到不同边界条件的情况在其他的文章中另有讨论, 就不再赘述了. 计算的主要目的是从理论上预测如图 3 所示的分子纳米器件的量子输运性质. 这里只讨论能带结构的问题, 从能带结构中可以总结出引入拓扑缺陷后的碳管性质, 并与理想管相比较, 讨论缺陷的引入对碳管产生的影响, 采用第一性原理不借助任何现象参数的计算方法计算能带结构.

图 4 给出所计算的理想的 $(7, 0)$ 、 $(8, 0)$ 、 $(9, 0)$ 和带有五元环-七元环缺陷的 $(7, 0) - (8, 0)$ 、 $(8, 0) - (9, 0)$ 纳米碳管的能带结构图, 图中费米能级 $E_F = 0$.

由图 4 可以看出 $(7, 0)$ 的碳管导带和价带分别由九条能级组成, 其中导带的四条双简并, 五条非简并, 价带的三条非简并, 六条双简并, 在波矢 $K = 0$ 点没有简并, 形成比较大的能隙, 约为 0.76 eV , 因此可以判断 $(7, 0)$ 碳管是非金属型的. 与 $(7, 0)$ 碳管类似的是同为非金属型的 $(8, 0)$ 碳管, 图 4 中导带有十条能级, 而价带只有六条, 其中导带的四条和价带的三条是双简并的, 导带和价带的能隙约为 0.9298 eV . 比较理想的 $(7, 0)$ 碳管和 $(8, 0)$ 碳管能隙的不同, 可以看出理想的 $(8, 0)$ 碳管比 $(7, 0)$ 碳管的能隙要大, 这是由于碳管直径的增大导致了同为非金属型 $(8, 0)$ 碳管能隙的增大. $(9, 0)$ 碳管在费米能级附

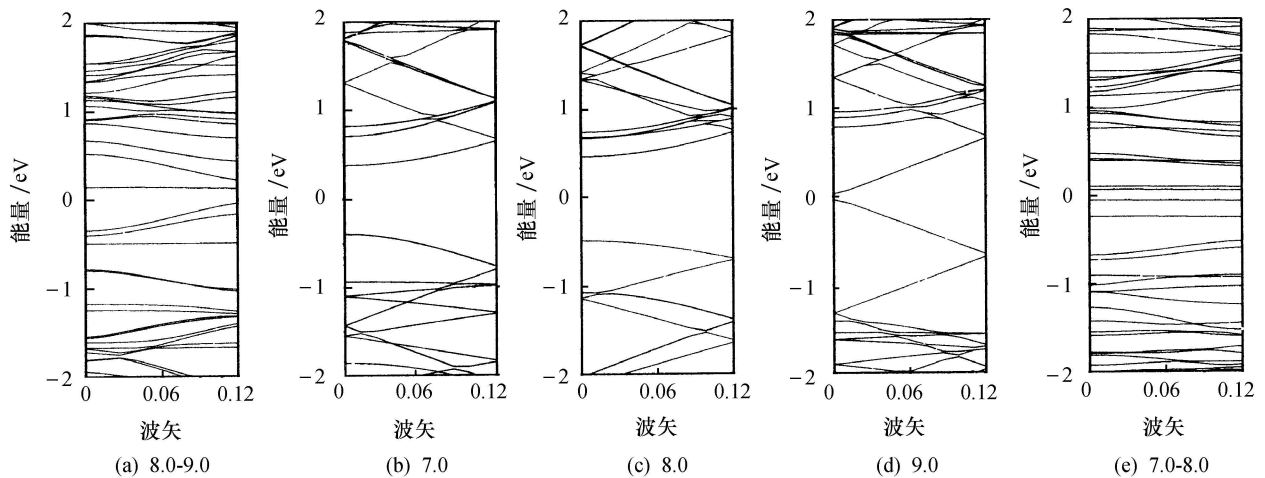


图4 由双探针模型计算的理想(7,0);(8,0);(9,0)和含有五元环-七元环缺陷的(7,0)-(8,0);(8,0)-(9,0)碳管的能带结构图

Fig.4 Energy band structure of ideal (7,0), (8,0), (9,0) SWNTs and (7,0)-(8,0) and (8,0)-(9,0) SWNTs with 5-7 element loop defects, computed with double probes model

近的导带和价带的能带数目并不一致,导带的能带数目要多两条,这对电子输运是有利的.与(7,0)或(8,0)碳管不同的是(9,0)为金属型碳管,因此在能带图上 $K=0$ 处看到能隙约为 0.06766 eV ,几乎趋近于零,这也是理想金属型碳管的一般特点.

需要注意的是:图4所列的五幅图 $E_F=0$ 点是各自费米能级的零点,但它们费米能级的零点所对应的能量并不相同,计算的结果是(7,0)、(8,0)、(9,0)、(7,0)-(8,0)、(8,0)-(9,0)五种不同碳管在自身费米能级为零的点所对应的能量分别是一 6.79463 eV , -6.50210 eV , -6.44358 eV , -6.47029 eV , -6.41621 eV ,从费米能级的变化可以得到

1) 与理想碳管进行比较可以发现费米能级是变大的,换句话说随着管径的增大,费米能级随之上移;

2) (7,0)-(8,0)的费米能级和(7,0)或(8,0)相比都上移了,(8,0)-(9,0)和(8,0)或(9,0)相比较也是,因此拓扑缺陷的产生对费米能级也会产生影响,主要是导致能级向上移动.

引入五元环-七元环缺陷后的碳管和理想的纳米碳管的变化,(7,0)-(8,0)是两个半导体型碳管形成的异质结,将它与(7,0)的碳管相比其能带的数目明显增大,并且简并度明显降低,在费米能级附近有三条能带.无论是理想的(7,0)碳管还是(8,0)碳管的能隙都很大,而(7,0)-(8,0)的碳管能隙变得很小,只有 0.12 eV ,几乎接近于金属型碳管.由此可知:五元环-七元环缺陷的引入使得能隙变小,在具有这种缺陷的碳管中,电子从导带跃迁到价带更加

容易,这对输运是非常有利的.对于理想碳管,价带能带曲线数目等于或少于导带的能带曲线数目,并且在费米能级零点附近的几条能带关于费米面的对称性非常好,只有几个离费米面比较远的能带曲线对称性差一些.含有拓扑缺陷的两个碳管的对称性明显被破坏,只是当 E 在零附近很小的范围内时导带的能带和价带的能带比较对称,这可能是因为引入拓扑缺陷后碳管体系本身的对称性降低.

和理想碳管比较,引入缺陷后系统的平滑程度降低,并且整个能带的宽度变窄.与(7,0)-(8,0)所不同的是(8,0)-(9,0)是半导体型碳管和金属型碳管形成的异质结,那么它是更接近半导体型还是金属型或者是兼具这两者的性质呢?

从能带曲线可知无论是导带还是价带的曲线条数明显增大,从数据上看能级简并更是明显降低,因此可以得出引入拓扑缺陷后能带的简并度降低.然而令人惊奇的是,(8,0)-(9,0)碳管的能隙约为 0.5 eV ,这一结果与理想的(8,0)半导体型碳管相比要小与(9,0)金属型碳管相比要大,可以认为它的性质是介于金属型和半导体型之间,但将其与(7,0)-(8,0)碳管相比会发现它的能隙居然比(7,0)-(8,0)的还要大,这对电子输运很不利.这可能是由于(8,0)-(9,0)是两种不同类型的碳管,而(7,0)-(8,0)是两种半导体型碳管形成的异质结,在五元环-七元环缺陷处(7,0)-(8,0)性质一致,故(7,0)-(8,0)所形成的缺陷反而有利于输运,以致于在缺陷处其导电性接近于金属型碳管.

3 结论

对两种含有五元环-七元环拓扑缺陷的碳管的能带结构的计算结果进行比较. 结果表明:

1) 五元环-七元环拓扑缺陷的引入对碳管的能带结构有很大影响, 含拓扑缺陷的碳管与理想的(7, 0)、(8, 0)、(9, 0)碳管相比较, 费米能级向上移动, 在费米能级附近能带曲线的对称性被破坏, 简并度急剧降低.

2) 引入拓扑缺陷后, (7, 0)-(8, 0)碳管几乎接近于金属型碳管, 而(8, 0)-(9, 0)半导体型碳管和金属型碳管连接方式形成的缺陷的电学性质介于(9, 0)金属型和(8, 0)半导体型之间.

3) 根据(7, 0)-(8, 0)与(8, 0)-(9, 0)的比较可以得出在不同类型的碳管连接中所形成的五元环-七元环缺陷对碳管的影响不同. (7, 0)-(8, 0)两种半导体型连接的能隙变得很小, 这对电子输运非常有利, 为将来研制半导体器件提供一定的理论依据.

总之引入拓扑缺陷后对碳管的能带结构有着显著影响, 但这种影响不能一概而论, 因为对于不同类型碳管连接所产生的缺陷对碳管能带结构的影响是不同的, 大体而言, 两个半导体碳管连接产生的缺陷使得(7, 0)-(8, 0)的能隙变得很小, 并且已经很接近于金属型碳管. 而(8, 0)-(9, 0)两种不同类型碳管连接的结果是, 其能隙介于(8, 0)和(9, 0)之间, 因此它也介于金属型和半导体型之间. 揭示引入拓扑缺陷将导致的更为普遍的性质, 从中得到的结果将对纳米器件的制造以及应用产生重要影响.

参考文献:

[1] IJIMA S H. Microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354, 56-58.

[2] MINTMIRE J W, DUNLAP B I, WHITE C T. Are fullerene tubules metallic [J]. Phys Rev Lett, 1992, 68, 631-634.

[3] HAMADA N, SAWADA S I, OSHIYAMA A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules [J]. Phys Rev

Lett, 1992, 68, 1 579-1 581.

[4] SAITO R, FUJITA M, DRESSELHAUS G, *et al.* Electronic structure of chiral graphene tubules [J]. Appl Phys Lett, 1992, 60, 2 204-2 206.

[5] ODOM T W, HUANG J L, KIM P, *et al.* Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes [J]. Nature, 1998, 391, 62-64.

[6] 成会明. 碳纳米管—制备、结构、物性及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 328-332.

[7] TANS S J, VERSCHUEREN A R M, DEKKER C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube [J]. Nature, 1998, 393, 49-51.

[8] MARTEL R, SCHMIDT T, SHEA H R, *et al.* Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73, 2 447-2 449.

[9] CHICO L, CRESPI V H, BENEDICT L X, *et al.* Pure carbon nanoscale devices: nanotube heterojunctions [J]. Phys Rev Lett, 1996, 76, 971-974.

[10] CHICO L, BENEDICT L X, LOUIE S G, *et al.* Quantum conductance of carbon nanotubes with defects [J]. Phys Rev B, 1996, 54, 2 600-2 606.

[11] ORLIKOWSKI D, NARDELLI M B, BERNHOLC J, *et al.* Ad-dimers on strained carbon nanotubes: a new route for quantum dot formation [J]. Phys Rev Lett, 1999, 83, 4 132-4 135.

[12] FERREIRA M S, DARGAM T, MUNIZ R B, *et al.* Local electronic properties of carbon nanotube heterojunctions [J]. Phys Rev B, 2000, 62, 16 040-16 045.

[13] SANKEY O, NIKLEWSKI D. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems [J]. Phys Rev B, 1989, 40, 3 979-3 981.

[14] HAMANN D R, SCHLUTER M, CHIANG C. Norm-conserving pseudopotentials [J]. Phys Rev Lett, 1982, 43, 1 494-1 497.

[15] TAYLOR J, GUO H, WANG J. Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices [J]. Phys Rev B, 2001, 63, 245 407-245 420.

[16] BRANDBYGE M, MOZOS J L, ORDEJON P, *et al.* Density-functional method for nonequilibrium electron transport [J]. Phys Rev B, 2002, 65, 165 401-165 418.