

拓扑缺陷对碳纳米管电学性能的影响 *

张丽芳^{1,2} 胡慧芳²

(1 天津商学院理学院, 天津 300134)

(2 湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

摘要: 在紧束缚近似基础上,利用扩展的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型,在实空间中计算了理想的“zigzag”碳纳米管中分别引入 5/7, 5/6/7, 5/6/6/7 拓扑缺陷所构成的 (9,0)-(8,0), (9,0)-(7,0) 和 (9,0)-(6,0) 三种系统的能带结构和电荷密度,并对这三种系统的计算结果进行了比较.结果表明,拓扑缺陷五边形和七边形在碳管中沿轴向的不同分布对碳管电学性能的影响明显不同.因此,可以研制出基于这些异质结的不同电子器件基元.

关键词: 碳纳米管; 分子结; 异质结; 拓扑缺陷; 电荷密度

PACC: 6148

中图分类号: O474

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)10-1959-04

1 引言

碳纳米管的出现,不仅引起了科学界的极大兴趣,而且引起了半导体行业的关注^[1~3].因为它不仅是一种在纳米尺度具有完整分子结构的新材料,而且具有很多优异的电学性能.自从 1998 年碳纳米管被应用于制作室温下场效应晶体管以来,在碳纳米管制作纳米尺度的分子器件的研究方面取得了很大的进展.

另一方面,在制备碳纳米管的实验中发现大部分碳管中都存在缺陷^[4~6],其中多数含有拓扑缺陷对 (5/7).通过在单壁碳纳米管中引入一对五边形-七边形 (5/7) 拓扑缺陷可以将两段或多段单壁碳纳米管连接起来而形成各种异质结^[7].实验观察表明,在碳纳米管中的缺陷处会出现局部势垒或异质结^[8~11].目前,对含有五边形和七边形拓扑缺陷对碳管的结构和电学性能已进行了大量的研究,并且取得了进展^[4,12,13].由于结构弛豫,在碳管中的 5/7 缺陷对沿轴向可能会被一个或两个六边形分开,从而导致 5/6/7, 5/6/6/7 缺陷的产生^[6,12,14].胡慧芳^[12,15]等人利用扩展的 SSH 模型研究了在理想

“zigzag”碳管的管壁中沿轴向分别引入 5/7, 5/6/7, 5/6/6/7 缺陷所构成的三种系统 (9,0)-(8,0), (9,0)-(7,0) 和 (9,0)-(6,0) 的电学性能,并对这些系统的能带结构和电子态密度进行了比较.本文在此基础上,进一步计算了这些系统的电荷密度,结果表明,拓扑缺陷五边形和七边形沿轴向的不同分布将影响整个碳管中电子在格点上的分布曲线.由此,可以更进一步了解不同分布拓扑缺陷对碳管电学性能的影响,为研制出基于这些异质结的不同的电子器件基元的实验提供理论依据.

2 理论模型和计算方法

在紧束缚模型的基础上,应用 SSH 模型,系统的哈密顿量表达如下:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} t_{i,j} (C_{i,s}^+ C_{j,s} + \text{h.c.}) + \frac{K}{2} (u_i - u_j)^2 \quad (1)$$

式中 i 为第 i 个格点, j 是第 i 个格点的最近邻格点; $\langle ij \rangle$ 表示两个最近邻格点; s 指自旋方向; $C_{i,s}^+$ ($C_{i,s}$) 表示第 i 个自旋为 s 的格点的产生 (湮灭) 算符; K 为有效弹性模量; $t_{i,j}$ 为最近邻跃迁积分. 本文

* 国家自然科学基金 (批准号: 50372018) 和湖南省自然科学基金 (批准号: 02JJ Y2013) 资助项目

张丽芳 女, 1977 年出生, 硕士研究生, 从事碳纳米管电学性能的研究.

胡慧芳 女, 1954 年出生, 教授, 从事碳纳米管输运性能的研究.

2005-03-27 收到, 2005-06-05 定稿

设在位能量为零. 在这个理论中, 石墨片和无缺陷碳管相对费米能级具有完全的电子-空穴对称性.

为求解碳纳米管的 π 电子基态, 进行如下变换,

$$t_{i,j} C_{i,s}^+ C_{j,s} \rightarrow \left[t_{i,j}^0 + \frac{\partial t_{i,j}}{\partial u_i} (u_j - u_i) \right] C_{i,s}^+ C_{j,s} \quad (2)$$

为简单起见, 取

$$t_{i,j}^0 = t_0, \quad \frac{\partial t_{i,j}}{\partial u_i} = \alpha \quad (3)$$

式中 t_0 表示无电子-晶格相互作用时最近邻电子的跃迁; α 为电子-晶格耦合序参量.

将系统的哈密顿量作如下无量纲变化,

$$h = \frac{H}{t_0}, \lambda = \frac{2\alpha}{\pi t_0 K}, y_{ij} = \frac{\alpha}{t_0} (u_j - u_i) \quad (4)$$

由此哈密顿量变成如下形式:

$$h = - \sum_{\langle ij \rangle} (1 + y_{ij}) (C_{i,s}^+ C_{j,s} + H. C) + \frac{1}{\lambda\pi} \sum_{\langle ij \rangle} y_{ij}^2 \quad (5)$$

用自洽数值迭代计算方法, 可求得系统的薛定谔方程为

$$h\psi_\mu = \epsilon_\mu \psi_\mu \quad (6)$$

$$- \sum_j [1 + y_{ij}] Z_{\mu,j}^s = \epsilon_\mu Z_{\mu,i}^s \quad (7)$$

$$y_{ij} = 2\pi\lambda \left[\sum_{\substack{\mu,s \\ (\text{occ})}} Z_{\mu,i}^s Z_{\mu,j}^s - \frac{1}{N} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\substack{\mu,s \\ (\text{occ})}} Z_{\mu,i}^s Z_{\mu,j}^s \right] \quad (8)$$

式中 ϵ_μ 和 ψ_μ 分别表示方程(6)的第 μ 个本征值和本征矢; $Z_{\mu,i}^s$ 是展开系数; N 是系统的格点数, 此处使用了周期边界条件; (occ) 表示电子占据态. 通过使系统能量 $E(y_{ij})$ 最小化可求得新的位移序参量 y_{ij} 值, 其中 $\lambda = 0.21$.

$$E(y_{ij}) = - \left\{ \sum_{\langle ij \rangle} [1 + y_{ij}] \sum_{\substack{\mu,s \\ (\text{occ})}} [Z_{\mu,j}^{s*} Z_{\mu,i}^s + Z_{\mu,i}^{s*} Z_{\mu,j}^s] \right\} + \frac{1}{\lambda\pi} \sum_{\langle ij \rangle} y_{ij}^2 \quad (9)$$

另外系统中每个格点上的电荷密度分布 $\langle n_j \rangle$ 可以用波函数的展开系数 Z_{uj}^s 表示为

$$\langle n_j \rangle = \langle n_{js} \rangle + \langle n_{js}' \rangle = \sum_s Z_{uj}^{s*} Z_{uj}^s$$

给定点阵结构的初始值, 可从方程(7)和(8)获得电子能级和展开系数. 迭代优选过程中的初始几何设原子位移为零. 对位移序参量 y_{ij} 和电荷密度进行多次迭代计算可解得优选基态.

3 结果分析与讨论

以理想“zigzag”碳管(9,0)为研究对象, 在碳纳

米管中沿轴向引入 5/7, 拓扑缺陷可以形成(9,0)-(8,0)系统. 当外界温度、压力等发生变化时, 经过结构弛豫 5/7 缺陷可能会导致 5/6/7 和 5/6/6/7 的产生, 从而形成(9,0)-(7,0)和(9,0)-(6,0)系统. 图 1(a), (b), (c) 分别给出了这三种系统的结构示意图, 它们分别由 375, 384, 375 个原子构成. 本文在紧束缚模型基础上, 考虑一个半填满系统, 利用扩展的 SSH 模型计算了这三种系统的能带结构和电荷密度. 由于构成系统的原子数目足够多, 可设碳管为无限长, 因而忽略其边界效应. 为了计算方便, 设所有的最近邻跃迁积分相等, 与所连接的管长、位置、键的取向无关.

图 1 (a), (b), (c) 分别表示由于引入 5/7, 5/6/7, 5/6/6/7 缺陷所形成的系统(9,0)-(8,0), (9,0)-(7,0), (9,0)-(6,0) 的结构

Fig. 1 Structure of heterojunctions (9,0)-(8,0), (9,0)-(7,0), (9,0)-(6,0) which contain topological defect 5/7, 5/6/7, and 5/6/6/7, respectively

本文首先对(9,0)-(8,0), (9,0)-(7,0)和(9,0)-(6,0)三种系统的能带结构进行了比较. 结果表明, 与碳管(9,0)-(8,0)相比, 缺陷 5/7 对经过结构弛豫后所构成的(9,0)-(7,0)和(9,0)-(6,0)系统的能带结构发生了明显变化.

首先, 在导带中的各能级向能量升高的方向移动, 价带中的各能级向能量降低的方向移动, 但是费米能级仍在零点, 因此(9,0)-(7,0)和(9,0)-(6,0)能隙大于(9,0)-(8,0), 同时系统的能带宽度增加. 就系统的总能量而言, 碳管(9,0)-(8,0)最低, (9,0)-(7,0)和(9,0)-(6,0)系统较高, 而系统(9,0)-(7,0)的总能量略高于(9,0)-(6,0)系统. 因此在碳管的制备过程中, 根据实验条件及外界环境的不同, 可以得到不同分布缺陷的碳管. 另外, 根据外界环境的改变, 这几种类型的缺陷可以相互转化.

我们研究了 5/7, 5/6/7, 5/6/6/7 这几种不同分布的缺陷对系统电荷密度分布的影响, 并对这些计算结果进行了比较. 图 2(a), (b) 和 (c) 分别是(9,0)-

(8,0), (9,0)-(7,0) 和 (9,0)-(6,0) 三个系统中电荷密度在格点上的分布.

图 2 (a) (9,0)-(8,0), (b) (9,0)-(7,0) 和 (c) (9,0)-(6,0) 三个系统的电荷密度在格点上的分布

Fig. 2 Distribution of charge density of three systems, (a) (9,0)-(8,0), (b) (9,0)-(7,0), and (c) (9,0)-(6,0), respectively

在含有一个 5/7 缺陷的 (9,0)-(8,0) 系统, 电荷密度在碳管两端边界层的格点上分布最大, 同时, 在缺陷所在的格点上电荷密度出现了极值. 这是由我们所研究的系统本身的结构所决定的, 在前面的工作中已对此结果进行了详细分析. 本文主要对 5/7 缺陷经过结构弛豫后所形成的系统 (9,0)-(7,0) 和 (9,0)-(6,0) 的电荷密度分布进行了研究, 并且比较了这几种不同结构缺陷对碳管电荷密度分布的影响.

由于结构弛豫, 系统 (9,0)-(8,0) 中 5/7 缺陷对沿轴向可能被一个六边形分开, 导致 5/6/7 缺陷的产生, 从而形成了 (9,0)-(7,0) 碳管 (如图 1(b) 所示). 图 2(b) 给出了此系统中电子在格点上的分布. 图 2(b) 与 (a) 相比, 相同点在于, 由于碳管两端悬浮键的存在, 在两边界层上, 电荷密度分布明显不同于其他内层格点上的分布; 不同点在于, 电子在两边界层格点上的分布明显不对称, 并且在第 1 层 (碳管 (9,0) 边界层) 格点上分布最大. 另外, 电荷密度不仅在碳管中缺陷所在格点上出现了极值, 而且在其他格点上也出现了极值, 但是电荷密度的两个极值峰出现在拓扑缺陷七边形所在的格点上. 前一个峰的出现是因为缺陷 5/6/7 的产生, 使得碳管两端直径相差变大, 进而由两端边界层上悬浮键的不同所引

起; 后一个是因为 5/6/7 缺陷的存在, 不仅使缺陷以及其周围所在格点上的电子发生了相互转移, 而且使得在其格点上的电子也同样发生了转移. 从而导致了如图 2(b) 所示的, 在整个碳管中电荷密度极大值和极小值的出现. 这说明 5/6/7 缺陷不同于 5/7 缺陷, 它的存在不仅影响缺陷所在格点上电荷的分布, 而且影响电子在整个碳管中的分布.

另外, 缺陷 5/6/7 经过结构弛豫, 可以进一步导致 5/6/6/7 缺陷的产生, 从而形成了 (9,0)-(6,0) 碳管, 图 2(c) 给出了此系统的电荷密度在格点上的分布. 与 (a) 相比, (c) 的主要变化趋势类似于图 (b), 由于 5/6/6/7 缺陷的存在, 系统两端直径相差较大, 因而在两边界层上电荷密度分布明显不同; 同时, 在缺陷周围以及其他格点上电荷密度也出现了极值. 另外, (c) 与 (b) 相比, 虽然电荷密度在除了两端外的整个碳管中都出现了极值, 峰形相类似, 但是极值所在格点的位置不完全相同. 尤其是在 (c) 中, 电荷密度的两个极大值峰出现在拓扑缺陷五边形所在的格点上. 由此, 我们知道, 当缺陷 5/6/7 转变成 5/6/6/7 缺陷时, 电荷密度进行了重新分布.

4 结论

本文计算结果表明: 当碳管中存在 5/7 缺陷时, 仅在缺陷所在格点上电荷出现局域态; 而当缺陷是 5/6/7 或 5/6/6/7 时, 电子不仅在缺陷处产生了局域态, 而且在碳管中其他格点上, 电荷密度也出现了极值, 说明这些缺陷的存在, 不仅影响缺陷所在的格点上电子的分布, 而且影响整个系统中电子的分布情况. 因此, 我们可以进一步清楚地了解不同分布的拓扑缺陷对碳管中电子结构以及其电学性能的影响, 为设计新型的纳米电子元器件提供依据.

参考文献

- [1] Collins P G, Zettl A, Bando H, et al. Nanotube nanodevice. Science, 1997, 278: 100
- [2] Saito S. Carbon nanotubes for next-generation electronics devices. Science, 1997, 278: 77
- [3] Collins P G, Bando H, Zettl A. Nanoscale electronics devices on carbon nanotubes. Fifth Foresight Conference on Molecular Nanotechnology, 1997: 5
- [4] Chico L, Benedict L X, Louie S G, et al. Quantum conductance of carbon nanotube with defects. Phys Rev B, 1996, 54: 2600

- [5] Meunier V , Lambin P. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of topological defects in carbon nanotubes. *Carbon* ,2000 ,38 :1729
- [6] Nardelli M B ,Fattebert J L ,Orlikowski D ,et al. Mechanical properties ,defects and electronic behavior of carbon nanotube. *Carbon* ,2003 ,38 :1703
- [7] Chico L , Crespi V H , Benedict L X , et al. Pure carbon nanoscale devices :nanotube heterojunctions. *Phys Rev Lett* ,1996 , 76 :971
- [8] Menon M , Srivastava D. Carbon nanotube ‘ T junctions ’ nanoscale metal semiconductor-metal contact devices. *Phys Rev Lett* ,1997 ,79 :4453
- [9] Ebbesen T W ,Takada T. Topological and sp³ defect structures in nanotubes. *Carbon* ,1995 ,33 :973
- [10] Zhang Y ,Ichihashi T ,Landree E ,et al. Heterostructure of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods. *Science* ,1999 ,285 :1791
- [11] Rivera W ,Perez J M ,Ruoff R S ,et al. Scanning tunneling microscopy current-voltage characteristics of carbon nanotubes. *J Vac Sci Technol B* ,1995 ,13(2) :327
- [12] Hu Huifang. Electronic properties of carbon nanotubes with one pentagon-heptagon pairs defects. *Chinese Physics* ,2001 , 10(6) :531
- [13] Orlikowski D ,Nardelli M B ,et al. Theoretical STM signatures and transport properties of native defects in carbon nanotube. *Phys Rev B* ,2000 ,61 :14194
- [14] Yao Z ,Postma H W C ,Balents L ,et al. Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature* ,1999 ,402 :273
- [15] Hu Huifang ,Zhang Lifang ,Wang Xiaozhi. Electronic properties of single carbon nanotubes with pentagon-heptagon pairs defects. *Chinese Journal of Computational Physics* ,2004 ,21 (3) :369 (in Chinese) [胡慧芳 ,张丽芳 ,汪小知. 拓扑缺陷的不同分布对单壁纳米碳管电学性能的影响. *计算物理* ,2004 ,21 (3) :369]

Effects of Topological Defects on Carbon Nanotube ^{*}

Zhang Lifang^{1,2} and Hu Huifang²

(1 School of Sciences , Tianjin University of Commerce , Tianjin 300134 , China)

(2 Department of Applied Physics , Hunan University , Changsha 410082 , China)

Abstract : Using the extended Su-Schrieffer-Heeger model ,in real space ,we calculate the electronic structure and charge density of three systems ,(9,0)-(8,0) ,(9,0)-(7,0) and (9,0)-(6,0) ,which are achieved by introducing topological defects (5/7) ,(5/6/7) ,and (5/6/6/7) in the perfect hexagonal network of the zigzag carbon nanotube configuration. At the same time ,the results of these different systems are compared. The results show that the different arrangements of pentagons and heptagons along the axis cause obvious differences on the electrical properties of the carbon nanotube. So ,different electronic devices based on these heterojunctions can be created.

Key words : carbon nanotube ; molecular junction ; heterojunction ; topological defect ; charge density

PACC : 6148

Article ID : 0253-4177(2005)10-1959-04

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 50372018) and the Natural Science Foundation of Hunan Province(No. 02JJ Y2013)

Zhang Lifang female ,was born in 1977 ,master candidate ,She is majoring in electrical properties of carbon nanotubes.

Hu Huifang female ,was born in 1954 ,professor. She is engaged in research on transport properties of carbon nanotubes.

Received 27 March 2005 ,revised manuscript received 5 June 2005

© 2005 Chinese Institute of Electronics