

氧吸附对单壁碳纳米管的电子结构和光学性能的影响^{*}

梁君武¹⁾ 胡慧芳^{1)†} 韦建卫¹⁾ 彭 平²⁾

¹⁾ 湖南大学应用物理系,长沙 410082)

²⁾ 湖南大学材料科学与工程学院,长沙 410082)

(2004 年 9 月 30 日收到,2004 年 11 月 1 日收到修改稿)

用密度泛函理论计算了氧分子物理吸附在半导体型单壁碳纳米管的束缚能、能带结构和吸收光谱. 计算结果指出氧分子吸附在碳纳米管表面的优先位置,研究发现氧吸附对碳管的电子输运特性和吸收光谱有着重要的影响,并对光致氧分子解吸附的现象进行了理论分析.

关键词:单壁碳纳米管,氧物理吸附,能带结构,吸收光谱

PACC:7125X,3320

1. 引 言

自从发现碳纳米管(CNTs)以来,由于其奇特的准一维分子结构、很好的热稳定性、优异的力学性能、独特的电学性能和良好的场发射性能,日益受到人们的广泛关注.理论和试验已证明,由于手性特征和管径的不同,碳纳米管可以表现出金属和半导体特征,并且半导体型碳管的带隙随着管径的增大而减小.这些有趣的电子结构使得碳纳米管成为了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,已经研制出基于单壁碳纳米管(SWCNT)的场效应晶体管(CNT-FETs)样品.

近年来有实验发现^[1],当半导体型单壁碳纳米管(s-SWCNT)暴露在空气或者纯氧环境中时,s-SWCNT的电导率会增大.Chen等人^[2]观测到当光源照射到CNT-FETs上时,其电导率会急剧减小,并发现这种光致电导率下降的效果依赖于入射光的波长,表现出和传统的体材料完全不同的光电行为.这些奇异的现象为研制基于SWCNT的纳米级化学传感器和光电器件带来了契机.人们普遍认为,出现这些现象是由于碳纳米管吸附和光致解吸附氧分子所造成的.但氧分子的具体吸附状态和光子对氧分子解吸附的作用,以及氧分子对碳纳米管的电子输运

性能的影响等机理问题却未解决^[3-9].

另一方面,由于材料的电学性能和光学性能有着密切联系,因此氧分子改变碳管的电学行为的同时也必定影响碳管的光学性能.但是很多的表征SWCNTs电子结构的光谱实验数据是在大气环境下得到的,不能排除实验样品吸附了空气中的氧分子,这些数据并不能完全反映被测碳管的本质电学性质,因此有必要对无氧和有氧吸附时SWCNTs的光学性质进行研究.

本文旨在研究s-SWCNT中的氧分子的吸附行为对电导率和光学性能的影响,采用基于密度泛函理论的CASTEP程序包计算了各计算模型的束缚能、能带结构和吸收光谱,并对计算结果进行了探讨.

2. 计算方法和模型

本文选择直径约为1.33 nm的两端不封闭无限长(17,0)SWCNT作为研究对象,构建了氧分子物理吸附在碳管外壁上的四种不同模型,如图1所示.图1(a)中,氧分子位于与管轴平行的碳-碳键正上方,记为模型A或A位置;图1(b)中,氧分子位于与管轴相斜的碳-碳键正上方,记为模型Z或Z位置;图1(c)中,氧分子位于碳环中间的上方,并与管轴平行,记为模型H或H位置;图1(d)中,氧分子位于碳环

^{*} 国家自然科学基金项目(批准号 50372018)和湖南省自然科学基金项目(批准号 02JJY2013)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: guf68@hotmail.com

内靠近锯齿位置的上方,并与管轴垂直,记为模型 T 或 T 位置.

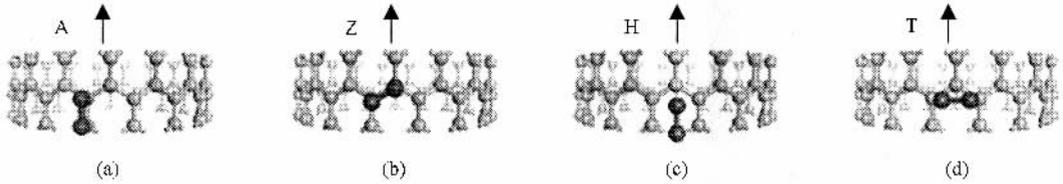


图 1 氧分子物理吸附在 SWCNT 上不同位置的示意图,其中颜色较深的表示氧分子,箭头表示管轴方向

本文使用基于密度泛函理论的 CASTEP 程序包^[10]来优化模型结构并计算模型的能带结构和吸收光谱,交换关联势选用一般梯度近似(GGA)中的自旋非极化 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函,并选用碳原子和氧原子的超软赝势.计算模型置于一个周期性的简单立方晶格中.本文不考虑相邻 SWCNT 的相互作用,取相邻 SWCNT 间的最小距离为 1 nm.经过优化后,模型 A-T 中氧分子和 SWCNT 之间的最小距离分别是 0.3014, 0.3113, 0.3163, 0.2926 nm.

3. 结果及讨论

首先计算了氧分子在碳纳米管外壁的不同位置进行物理吸附时碳管对氧分子的束缚能.束缚能 E_b 的表达式如下:

$$E_b = E_T[\text{SWCNT}] + E_T[\text{O}_2] - E_T[\text{O}_2 + \text{SWCNT}] \quad (1)$$

式中右边第一项是单根 SWCNT 的总能,第二项是单个氧分子的总能,第三项是吸附了氧分子的 SWCNT 的总能,这三个体系的总能都是在结构优化之后得到的.束缚能越高则被认为越容易发生吸附.

计算得到在 A 和 Z 位置上的束缚能分别为 -108 meV 和 100 meV,对应于 H 和 T 位置的束缚能分别为 195 meV 和 191 meV.结果表明氧分子优先在 H 和 T 位置发生吸附,而很难稳定吸附在 A 位置.与其它的计算^[3-5]相比较,我们的计算结果和 Ulbricht 等人^[11]在低温下测得的 192 meV 的实验值更为吻合.当氧分子在比较容易发生吸附的 H 和 T 位置饱和之后,开始向较难吸附的 Z 位置上附着,因此平均束缚能将是在 H, T 和 Z 三个位置的束缚能的加权平均值.如果三个位置都被氧分子附着,平均束缚能约为 162 meV,和 Wei 等人^[12]的实验结果一致.

图 2 分别给出了未吸附氧分子和分别在 A, Z, H, T

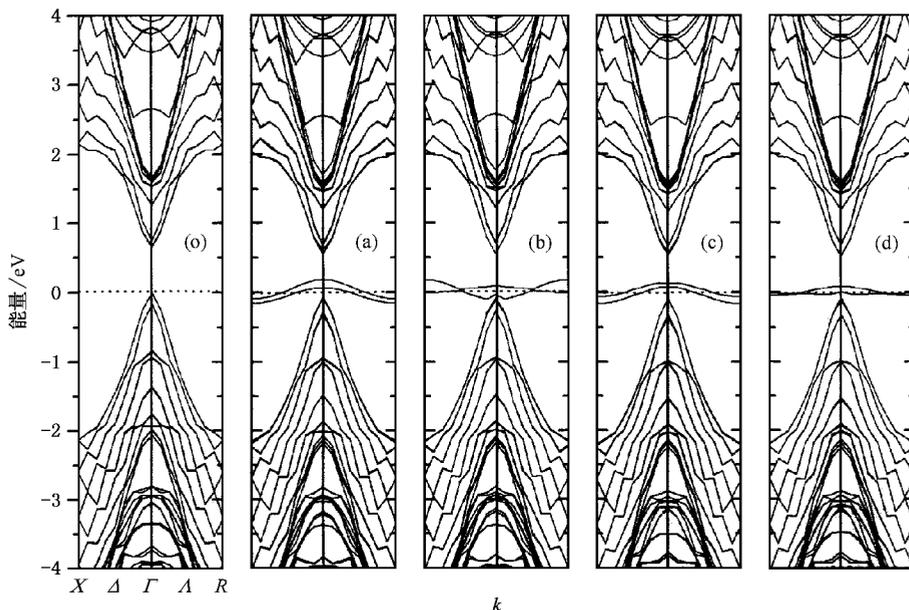


图 2 未吸附和物理吸附了氧分子的碳管能带结构,其中(o)是未吸附 O_2 的碳管能带结构,(a)-(d)分别对应碳管在 A, Z, H 和 T 位置吸附 O_2 时的能带结构

和 T 四个位置物理吸附氧分子的(17,0)SWCNT 沿 $X(0,0,\frac{\pi}{a}) - \Gamma(0,0,0) - R(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a})$ 方向的能带结构.其中费米能级设为 0,用虚线表示.计算得到未吸附氧分子时(17,0)SWCNT 是半导体型(如图 2(o)所示),最窄的带隙出现在 Γ 点处的价带顶和导带底之间,能隙值约为 0.66 eV,与文献[13]中提到的约 0.7 eV 的实验值是比较吻合的.碳管吸附氧分子后导致费米能级向导带方向移动了约 0.1 eV,SWCNT 的能带形状没有明显的变化,但是其中一些能带出现分裂,能带的简并度降低了.而随着氧分子吸附位置的不同,掺杂能态出现了显著的差异.

图 2(a)给出在 A 位置物理吸附一个氧分子的(17,0)SWCNT 的能带结构,在费米能级处出现了两条抛物线形状的氧掺杂子能带,当体系处于基态时它们是半满的能带.当氧分子吸附在 Z 位置时,如图 2(b)所示,两条掺杂能带的形状呈波浪状,其中一条完全位于费米能级以上,另一条的一部分几乎和费米能级重叠.模型 H 同模型 A 有非常相近的能带结构,但掺杂子能带的弯曲程度要明显小些(如图 2(c)所示).在模型 A、Z 和 H 的能带结构中,由于 SWCNT 的价带顶在 k 方向和氧的掺杂子能带存在不同程度交叠,在外场作用下价电子可以迁移到氧的子能带上.氧分子吸附在 T 位置处时,如图 2

(d)所示,一条掺杂子能带呈抛物线形状,处于半满态,而另一条掺杂子能带位于费米能级以下,基本与费米能级平行.

研究表明 s-SWCNT 物理吸附了氧分子后,使带隙变小了,并且在费米能级附近,靠近价带顶以上的位置出现了空的杂质子能带,容易使价带电子发生跃迁,从而在价带出现空穴,由此提高 s-SWCNT 的导电能力.计算结果较好地解释了文献[1]观察到的 s-SWCNT 暴露在空气或纯氧气中会引起电导率上升并表现出空穴掺杂的现象.

本文进一步计算了未吸附和以上四种吸附模型的吸收光谱.如图 3 所示,其中实线是入射光方向垂直于 SWCNT 管轴方向的吸收光谱,虚线是入射光平行于管轴方向的吸收光谱.计算表明,当入射光平行于管轴方向时,碳管对任意能量的光子没有任何吸收.这一结果和 Machón 等人^[14]对小管径 SWCNT 的计算结果是一致的,与 Freitage 等人^[13]的实验结果也符合得很好.表 1 列举了在 2.5 eV 前出现的吸收峰的位置.表中 E_{dop} 表示杂质吸收峰, E_{11} 、 E_{22} 和 E_{33} 分别表示没有氧分子吸附时 SWCNT 的第一、第二和第三吸收峰的位置(如图 3(o)中箭头所指).可以看到,在 A 和 Z 位置吸附氧分子导致了 E_{11} 和 E_{33} 峰的消失, E_{22} 峰朝远红外方向偏移.而在 H 和 T 模型中,这几个特征峰仍然存在,但 E_{11} 朝能量降低的

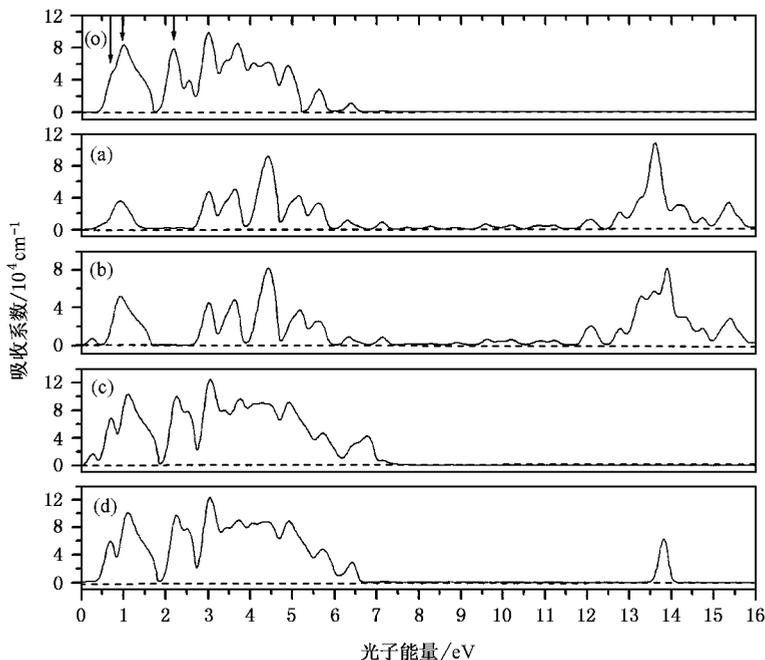


图 3 未吸附和物理吸附了氧分子的碳管吸收光谱.其中(o)是未吸附 O_2 时碳管的吸收光谱 (a)–(d) 分别对应碳管在 A、Z、H 和 T 位置吸附 O_2 时的吸收光谱

方向移动,而 E_{22} 和 E_{33} 朝能量升高的方向移动. H, T 模型的 E_{11} , E_{22} 和 E_{33} 的计算值与实验结果^[15,16]是吻合的,由此证实氧分子优先在 H, T 位置上吸附.

表 1 各模型的吸收峰位置

计算模型	吸收峰的位置/eV			
	E_{dop}	E_{11}	E_{22}	E_{33}
未吸附氧	—	0.70	0.96	2.14
在 A 位置吸附氧	—	—	0.89	—
在 Z 位置吸附氧	0.22	—	0.86	—
在 H 位置吸附氧	0.24	0.67	1.05	2.21
在 T 位置吸附氧	0.083, 0.14	0.65	1.04	2.21

令人感兴趣的是,由于吸附了氧分子,在远红外区域出现了杂质吸收峰,特别是在比较容易发生氧

吸附的 T, H 和 Z 模型里(如图 3(d)(c)和(b)所示). 杂质吸收峰可以成为实验中鉴别 SWCNT 样品是否有氧分子吸附的特征峰. 杂质吸收峰来源于费米能级处的窄带隙. 对 T 模型的费米能级附近的能带结构进行进一步研究,发现存在约 80 meV 的小带隙. 进一步调高 T 模型吸收光谱的精度参数后,发现在 80 meV 和 140 meV 处出现了两个小的吸收峰,它们分别对应于电子从 $O_2 \rightarrow O_1$ 和 $C_1 \rightarrow O_1$ 之间的跃迁(如图 4 所示). Kazaoui 等人^[16]在对直径 1.2—1.6 nm 的 SWCNT 薄膜的远红外吸收光谱进行观测时,也发现了在 24 meV 和 74 meV 处有两个很宽的吸收峰. 因此可以认为,在实验中出现的 74 meV 的吸收峰很可能是由于氧分子的吸附造成的. 计算结果没有出现 24 meV 的吸收峰.

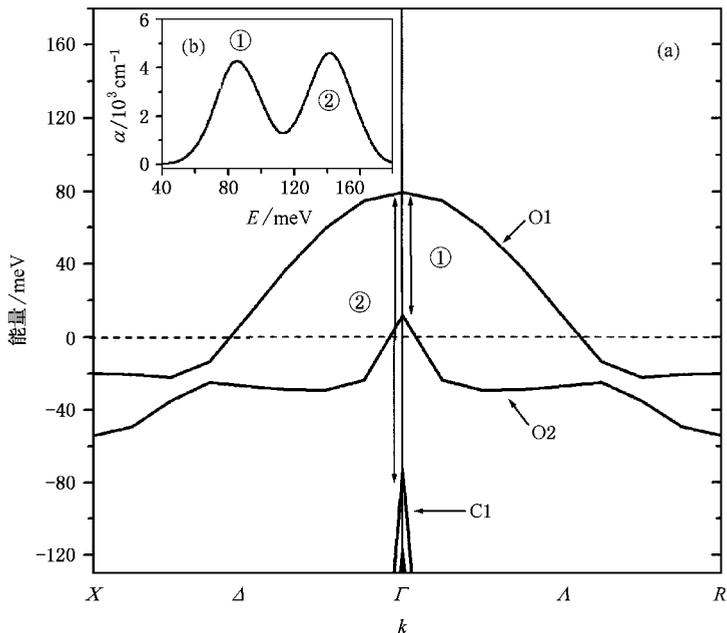


图 4 在 T 处吸附了氧分子的掺杂能带和杂质吸收.(a)图中显示了费米能级附近区域的能带结构,其中虚线表示费米能级, O_1 和 O_2 是氧分子的能态, C_1 是 SWCNT 的价带顶.左上角的插图(b)是杂质的吸收光谱,其中横坐标 E 表示光子能量,纵坐标 α 表示吸收系数,吸收峰出现在 83 meV 和 141 meV 的地方

对比图 3 中各吸收光谱的变化,我们发现一个有趣的现象,当氧分子吸附在碳—碳键上方(A 和 Z 位置)时,如图 3(a)(b)所示,SWCNT 对能量小于 7 eV 的光子的吸收剧烈地降低,甚至对 1.5 eV—2.5 eV 区间的光子完全没有吸收,而在 13 eV—16 eV 的高能区却出现了强烈地吸收.当氧分子吸附在碳环内上方时(H 和 T 位置),如图 3(c)(d)所示,除了在远红外区域出现了杂质吸收峰外,其它光子能量

区域的吸收几乎没有变化.我们认为造成这些差异的原因是,在实空间中,当氧—氧键在碳—碳键正上方的时候,一方面氧分子的成键电子占据了碳原子的 π 电子进行跃迁的电子轨道空间,导致了 π 电子光致跃迁的几率减小或者几近为零,而另一方面,碳原子的 π 电子可以跃迁到氧分子的外层电子轨道上,因此在高能区出现了很强的吸收.当氧分子成键在碳环内侧的上面时,则不会出现上述情况.

通过分析可以推论,要将碳管上的 π 电子被激发到 A 或 Z 位置需要 1.5—2.5 eV 的激发能,由于 H 和 T 位置不在碳—碳键的正上方,因而激发 π 电子到 H 和 T 的位置需要更大能量.当入射光子能量在 1.5—2.5 eV 范围时,只能引起在 A 和 Z 位置的少数氧分子脱吸附,所以观察不到电导率明显的变化;只有当入射光子的能量在吸收非常强烈的 3—5 eV 的区域时(如图 3(c)(d)所示),才有可能引起 H 和 T 位置的多数氧分子的脱吸附,从而导致电导率的明显变化.

4. 结 论

本文采用密度泛函理论计算了氧分子吸附在 s-

SWCNT 的束缚能,吸收光谱和能带结构.通过对束缚能和吸收光谱的研究,确定了氧分子将优先吸附在碳环内侧的上方.能带结构揭示了氧分子的吸附会使带隙减小,并且表现出 P 型掺杂状态,很好地解释了实验中观察到的现象.此外,研究表明只有当入射光子的能量大于一定值时,才有可能出现氧分子的脱附,给出了氧分子解吸附的理论解释.对吸收光谱的研究发现,碳管吸附氧分子会使吸收峰发生偏移的现象,这给利用光谱来表征碳管的本征物理性质带来了困难.因此对碳管的光学测定应在真空环境下进行,并用紫外线照射以清除碳管表面可能吸附的氧分子.

-
- [1] Philip G *et al* 2000 *Science* **287** 1801
[2] Chen R J *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2258
[3] Ricca A *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 035433
[4] Dag S *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **67** 165424
[5] Jhi S H *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1710
[6] Chan S P *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 086403
[7] Froudakis G E *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 115435
[8] Grujicic M *et al* 2003 *Applied Surface Science* **214** 289
[9] Yamada T 2004 *Phys. Rev. B* **69** 125408
[10] Segall M D *et al* 2002 *J. Phys. : Cond. Matt.* **14** 2717
[11] Ulbricht H, Moos G and Hertel T 2002 *Phys. Rev. B* **66** 075404
[12] Wei B *et al* 2003 *Mater. Chem. Phys.* **81** 126
[13] Freitage M *et al* 2003 *Nano Lett.* **3** 1067
[14] Machón M *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155410
[15] Moonsub Shim *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3564
[16] Kazaoui S *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1643

Effects of oxygen adsorption on the electronic structure and optical properties of single-wall carbon nanotubes^{*}

Liang Jun-Wu¹⁾ Hu Hui-Fang^{1)†} Wei Jian-Wei¹⁾ Peng Ping²⁾

¹⁾*(Department of Applied Physics , Hunan University , Changsha 410082 , China)*

²⁾*(College of Materials Science and Engineering , Hunan University , Changsha 410082 , China)*

(Received 30 September 2004 ; revised manuscript received 1 November 2004)

Abstract

The binding energy , energy band structure and optical properties of the oxygen physical adsorption on semiconducting single-wall carbon nanotube are studied by the density functional theory . The most stable adsorption site is the one in which the oxygen molecule lies above the center of the carbon ring . It is showed that the oxygen physical adsorption strongly affects the transport properties and the optical absorption spectra of carbon nanotubes . And the phenomenon of oxygen photoinduced desorption has been explained theoretically .

Keywords : single-wall carbon nanotubes , oxygen physical adsorption , energy band structure , optical absorption spectra

PACC : 7125X , 3320

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372018) and the Natural Science Foundation of Hunan Province (Grant No. 02JJY2013) .

[†] Corresponding author . E-mail : guf68@hotmail.com