

含有五边形—七边形缺陷的单壁纳米碳管的 的输运性质研究*

曾 晖¹⁾ 胡慧芳^{1)†} 韦建卫²⁾ 谢 芳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)

(2006 年 2 月 8 日收到, 2006 年 3 月 28 日收到修改稿)

运用第一性原理的密度泛函理论结合非平衡格林函数研究了含有五边形—七边形拓扑缺陷的纳米碳管异质结的输运性质. 结果发现, 拓扑缺陷对碳管的输运性质有很大影响; 另外, 不同类型的碳管形成的异质结的输运性质也有明显的差异.

关键词: 纳米碳管, 输运性质, 异质结, 透射系数

PACC: 7125X, 3320

1. 引 言

自从 1991 年 Iijima 发现纳米碳管以来^[1], 纳米碳管独特的结构和物理、化学和力学特性以及潜在的应用前景使其备受人们关注. 在理想情况下, 单壁纳米碳管(SWNT)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. 纳米碳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) 决定纳米碳管的直径和手性, 当 $(n-m)$ 能被 3 整除时, 碳管是金属型; 否则为半导体型, 由此可决定碳管的性能^[2-7]. 由于纳米碳管表现出不同的性能, 因此金属纳米碳管可以用作纳米集成电路中的连接线, 而半导体性碳管可以用于制作量子开关、单电子晶体管及其他纳米器件^[8,9].

迄今为止, 对理想、完整碳纳米管的结构和电学性能的研究已取得很大进展^[10,11]. 但是, 实验证明碳管在制备以及利用 STM 和 ATM 对其进行扫描分析的过程中不可避免地会产生一些缺陷^[12,13], 研究发现通过引入五边形—七边形对缺陷, 可以把两根不同手性或相同手性的碳管连接起来, 形成分子内同质结或异质结, 这对碳管的电子结构有很大的影

响, 从而影响碳管中的电子输运性质^[4,14], 因此探讨引入拓扑缺陷对纳米碳管的电子输运性质有何影响是亟待解决的问题. 本文采用第一性原理的密度泛函理论(DFT)结合实空间非平衡格林函数(NEGF)研究引入五—七缺陷对单壁纳米碳管的电子输运性质的影响, 计算了不同碳管的透射概率、I-V 曲线和微分电导, 并对结果进行了研究.

2. 理论模型和公式

考虑如图 1 所示的分子器件模型, 其中心区域(C)是(8,0)(9,0)碳管异质结, 该异质结包含 119 个原子; 左端四层原子是采用(9,0)碳管作为左电极(L); 右端四层原子是采用(8,0)碳管作为右电极(R). 原子的电子态模型由 sp^2 和 sp^3 原子轨道函数线性组合理论(LCAO)^[15]模拟计算得出.

采用局域密度近似下的 CA-PZ 作为交换关联势. 在外场作用下通过异质结的电流由 Landauer 公式给出

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} dE (f_l - f_r) T(E), \quad (1)$$

式中积分上下限 $\mu_{\min} = \min(\mu + V_b, \mu)$ 和 $\mu_{\max} = \max(\mu + V_b, \mu)$ 分别表示在所加偏压 V_b 下左电极

* 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 02JJY2013)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: guf68@hotmail.com

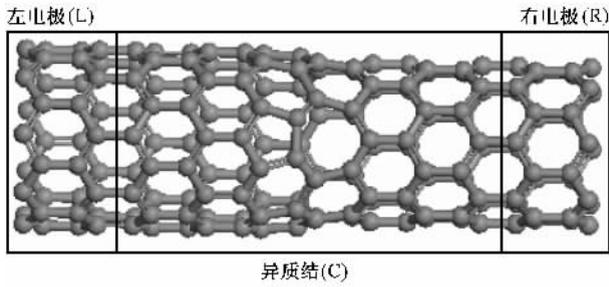


图1 纳米碳管分子器件模型示意图 (其中最左端四层原子为左电极(L),是理想的(9,0)碳管;最右端四层原子为右电极(R),是理想的(8,0)碳管;中间部分原子为分子器件部分(C),构成(8,0)-(9,0)异质结)

化学势 $\mu_l + eV_b$ 和右电极化学势在取值范围 μ_r 之间的最小(最大)值,其中 e 是电子电荷。

(1)式中透射系数 $T(E)$ 作为电子能量 E 的函数由下式给出:

$$T(E) = 4\text{Tr}[\text{Im}(\sum^l G^R \sum^r G^A)], \quad (2)$$

式中 \sum^l 和 \sum^r 分别代表了左右电极的自能项; G^R 和 G^A 是分别是推迟和超前格林函数; f_l 和 f_r 分别是左电极和右电极的电子分布函数.在 $\{\mu_{\min}, \mu_{\max}\}$ 范围内的电子输运通道总数 T_{total} :

$$T_{\text{total}} = \sum_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} T(E), \quad (3)$$

计算中所有物理量都采用标准双探针模型^[16,17].

3. 计算结果及讨论

本文选择理想的(7,0)(8,0)(9,0)碳管,通过在碳管中引入拓扑缺陷,构成(7,0)(8,0)和(8,0)-(9,0)两种异质结.图2给出了理想碳管和含有拓扑缺陷碳管的本征透射系数曲线,作为对照,图中还给出了相应的态密度曲线,其中费米能级为电子能量零点.理想碳管的本征透射系数呈台阶状,而且在数值上呈整数倍大小的变化,即具有量子化特征.从图2(a)看半导体型(7,0)碳管的电子态密度(DOS)表现出典型的一维 $1/\sqrt{E}$ 特征的奇异^[18],在第一对一维 $1/\sqrt{E}$ 特征的奇异之间分布着宽度为0.9eV的平坦态密度“低谷”, $T(E)$ 曲线指出(7,0)碳管的透射隙也是0.9eV;此后随着电子能量绝对值增大,本征透射系数呈现整数倍增大,说明能量达到一定数值后,电子通道数目增多.由于(8,0)碳管(如图2(c)) and (7,0)碳管都是半导体型,因此本征透射系数的性

质基本相同,只是(8,0)碳管的透射隙比(7,0)碳管大一些,约为1eV.如图2(e)所示,金属型碳管(9,0)在费米能级附近存在着很小的透射隙,除此透射隙外在费米能级附近能透射系数是2,说明此处电子输运为两个量子通道的弹道输运.值得注意的是理想碳管的每个 $1/\sqrt{E}$ 特征奇异的位置和宽度都对应一个“台阶”型透射平台的位置和宽度,表明在本征DOS峰的位置量子通道的数目发生了改变.由此可见,理想碳管的DOS和透射系数存在着对应关系。

对于(7,0)-(8,0)异质结(如图2(b)),透射系数曲线存在值约为0.9eV的透射隙,与理想管大体相同.值得注意的是在能量为-0.5eV~-1.0eV时(7,0)(8,0)异质结透射系数几乎是为2的一个平台,说明此时仍保留了量子化的特征.在-1eV~-1.48eV范围内,随着电子能量的减小,透射系数增大.然而由于缺陷的存在增加了体系的无序度,导致部分电子态定域化(如图2(b)中箭头所指),因此在电子能量为-1.48eV~-1.64eV区域,透射系数突然减小,这些定域态对电子输运起到散射作用,致使 $T(E)$ 曲线的“台阶”特征消失.比较有趣的是在电子能量为-1.7eV~-1.76eV范围异质结的透射系数比两种理想管都要大,这一结果揭示了在某些情况下引入拓扑缺陷对电子输运可能是有利的.本文认为由于缺陷的引入导致电子密度分布的变化,因此在电子能量达到特定值时缺陷碳管的电子跃迁比理想碳管容易,所以此时缺陷碳管的透射系数比理想碳管大,输运性能好。

图2(d)给出了(8,0)-(9,0)异质结的本征透射系数,从图上看存在明显的透射隙,大小约为0.95eV.随着电子能量绝对值的增加,透射系数增大,但由于部分电子态的定域化(如图2(d)中箭头所指)在电子能量为-1.04eV~-1.16eV范围出现透射系数的减小.此后在电子能量为-1.4eV~-1.48eV透射系数迅速增大,当电子能量大于-1.48eV,透射系数缓慢增大并稳定在数值为2.5.在费米能级右侧区域的透射系数比在费米能级左侧时大.同样是由于电子态定域化,在电子能量为+1.44eV~+1.52eV透射系数减小.值得注意的是在图2(d)中无论电子能量为多大,异质结的透射系数比(8,0)或(9,0)碳管的都要小,说明此时引入缺陷显著电子输运性能的降低,并且从曲线形态上看,量子化特征几乎都被破坏了。

如图3给出了以上几种碳管和异质结的电流-

电压 ($I-V$) 曲线. 从图上看 ($7,0$) 和 ($8,0$) 管的启动电压都在 $\pm 1.2\text{eV}$ 左右, 即偏压达到此值时电流才开始出现明显增大, 这是由于 ($7,0$) 和 ($8,0$) 在费米能级附近有较大的透射隙, 所以在 -1.2eV 到 $+1.2\text{eV}$ 偏压之间出现了一个几乎为零的电流平台. 随着偏

压绝对值的增大, 电子输运通道增多, 电流也相应逐渐增大, 并呈现非线性的特征. 这种非线性和 $p-n$ 结作为发射管具有相同的电流输运方式^[19]. ($9,0$) 碳管是金属型, 加上很小的偏压电流就有明显变化, 并且电流是随着偏压的增大而线性增加的.

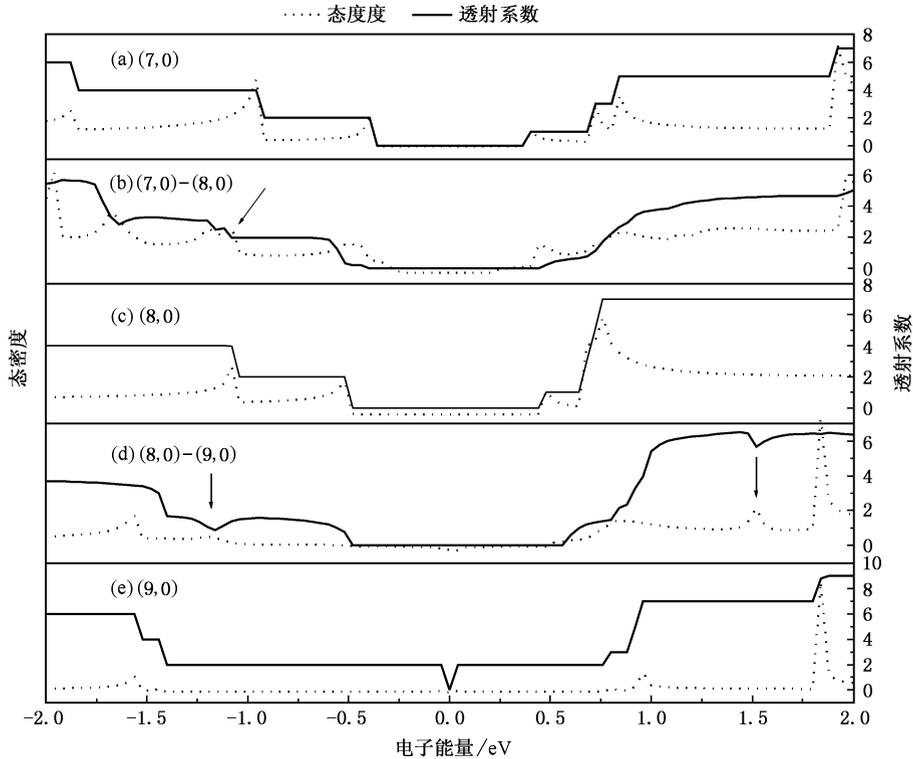


图2 理想碳管和含有拓扑缺陷碳管的电子态密度本征透射系数曲线 (a)理想纳米碳管($7,0$)的情况; (b)含有5—7缺陷对的($7,0$)—($8,0$)异质结的情况 (c)理想纳米碳管($8,0$)的情况 (d)含有5—7缺陷对的($8,0$)—($9,0$)异质结的情况 (e)理想纳米碳管($9,0$)的情况(电子态密度用点线表示,本征透射系数用实线表示,费米能级设为零)

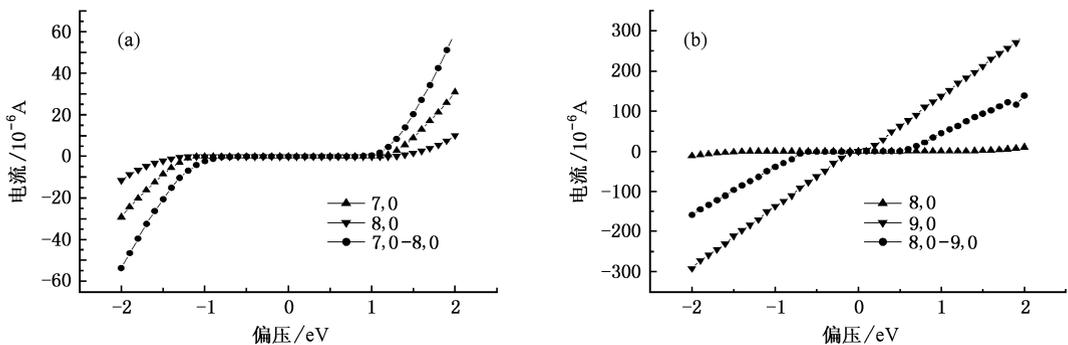


图3 理想碳管和含有拓扑缺陷碳管的电流电压曲线 在不同的碳管两端的电极加上不同的偏压所得出的电流电压关系图 横轴所示加在碳管两端的偏压 纵轴表示电流,费米能级设为零.在偏压为零时电流都是为零的 ($7,0$)和($8,0$)还有($7,0$)($8,0$)电流上升都很慢,曲线很平滑,到偏压加到 $\pm 1.2\text{eV}$ 时才出现比较明显的电流 ($9,0$)金属型电流上升非常快,对偏压反应很灵敏,而($8,0$)($9,0$)介于金属和半导体之间,当偏压加到 $+0.7\text{eV}$ 电流快速增大,上升也很快,反映在曲线上很陡峭

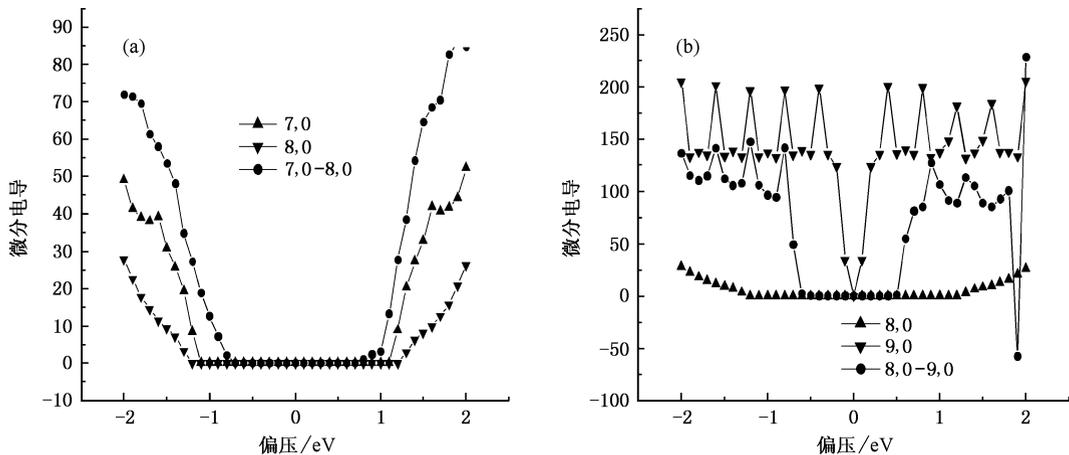


图 4 理想碳管和含有拓扑缺陷的碳管的微分电导曲线 (横坐标表示碳管两端的偏压,纵坐标表示微分电导)

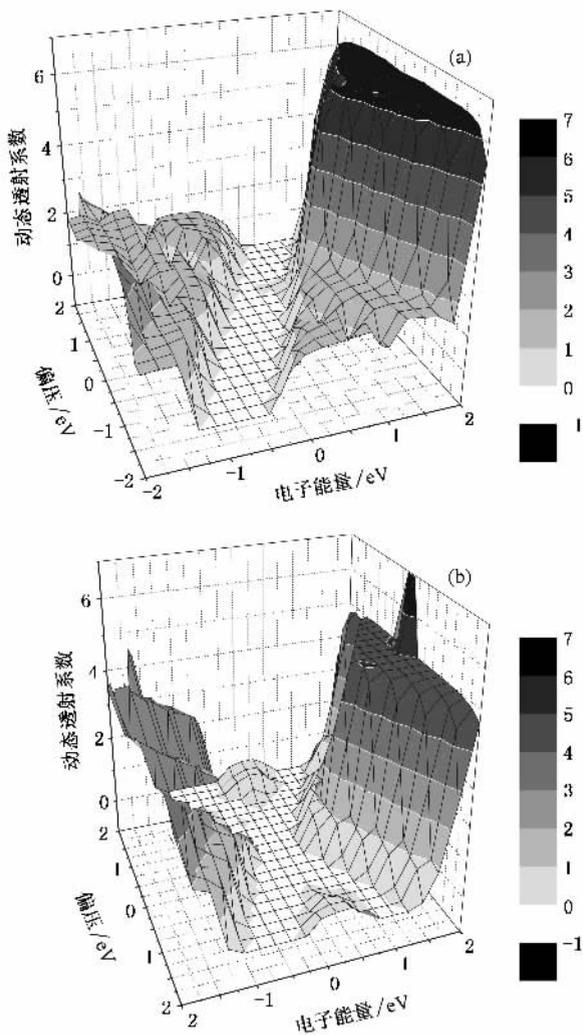


图 5 两种异质结的动态透射系数 (a)(7,0)(8,0)异质结的动态透射系数 (b)(8,0)(9,0)异质结的透射系数(其中费米能级是电子能量为零的点)

(7,0)(8,0)异质结是含有拓扑缺陷的,因为异质结在费米能级附近存在较大的透射隙,所以在偏压为 $-0.8\text{eV} \sim +0.8\text{eV}$ 出现一个几近为零的电流平台.此外,在缺陷态的影响下,电流的增大是不对称的,正偏压下电流要大于负偏压下的电流,这种不对称是由于加偏压后透射隙呈现出非对称性特征.值得注意的是:从图 3(a)上看,引入缺陷后(7,0)-(8,0)异质结的导电性能比(7,0)或(8,0)碳管都要好,不仅表现在启动电压小,而且此后电流增加得快,因此本文认为在某些情况下引入缺陷对运输是有利的.

(8,0)(9,0)的 $I-V$ 曲线如图 3(b)所示.由图可见当偏压加到 $\pm 0.8\text{eV}$ 时(8,0)(9,0)异质结的电流开始明显增大,该值比(8,0)碳管的启动偏压要小.随着偏压绝对值的增加,电流呈线性增大,但是此时电流的增大是非对称的,即在正偏压下电流要小于在负偏压下的电流,这是由于加偏压后透射隙出现了非对称性所致.

本文进一步计算了两类异质结的微分电导,其中图 4(a)和(b)分别给出这两类异质结的微分电导.

从图 4 可知(7,0)和(8,0)理想碳管的微分电导很对称,这和 $I-V$ 曲线上的对称性是一致的,不同的是(7,0)管在偏压为 $\pm 1.6\text{eV}$ 时出现拐点,此后微分电导小幅减小然后继续增大,但是(8,0)碳管都是逐渐增大,分析认为是由于(7,0)管径较小造成的^[20].金属型碳管(9,0)的微分电导也具有很好对称性,并且一旦加上一个很小的偏压,微分电导就出现很大增加,此后随着偏压绝对值增加,微分电导会出现有规律的震荡,该结果与 Charlier 的计算结果符合得较好^[21].

引入缺陷后,由于缺陷态的作用使得 $(7,0)$ 、 $(8,0)$ 异质结的微分电导对称性被破坏,由图4(a)可见当偏压达到 $+1.2\text{eV}$ 时,微分电导的值大于偏压为 -1.2eV 时的值。 $(8,0)$ 、 $(9,0)$ 异质结的微分电导处介于 $(8,0)$ 和 $(9,0)$ 碳管之间,并且曲线的变化规律(极大和极小)与理想 $(9,0)$ 碳管是一致的。值得注意的是 $(8,0)$ 、 $(9,0)$ 异质结在偏压为 $+1.9\text{eV}$ 时出现了负微分电阻(NDR),通常在金属-半导体型异质结会出现NDR^[21]。NDR的出现是因为抑制了一个电子通道进入窗口 $f_b(E)-f_a(E)$,因此导致了电导的减小;当偏压绝对值加大时,电流还会持续减小,如果能够移动费米能级产生具有相同旋转本征值的其他电子通道,NDR就会结束,并且此后电流会随偏压绝对值的增加而增大。从根本上说NDR是由于旋转对称选择定则导致了不同的本征态所致^[19]。

图5给出了在偏压和电子能量变化下 $(7,0)$ 、 $(8,0)$ 异质结(图5(a))和 $(8,0)$ 、 $(9,0)$ 异质结(图5(b))的透射系数,其中费米能级是电子能量零点。由图5(a)可见:负偏压时费米能级向能量低的方向移动,透射隙向能量高的方向移动;而正偏压时费米能级向能量高的方向移动,透射隙向能量低的方向移动。另外,在费米能级右侧的透射系数比在费米能级左侧时要大。从整个图形上看,透射系数的量子化很明显。再看 $(8,0)$ 、 $(9,0)$ 异质结的情况,其透射系数也发生了移动,在费米能级右侧透射系数向上移动,在费米能级左侧透射系数向下移动。与 $(7,0)$ 、 $(8,0)$ 异质结相同的是 $(8,0)$ 、 $(9,0)$ 异质结在费米能

级右侧的透射系数比在费米能级左侧时要大,透射系数的量子化特征也很明显。值得关注的是 $(8,0)$ 、 $(9,0)$ 异质结透射隙的范围比 $(7,0)$ 、 $(8,0)$ 异质结大,但是在电子能量为负的区域 $(8,0)$ 、 $(9,0)$ 异质结的电子输运性能比 $(7,0)$ 、 $(8,0)$ 异质结更好。

4. 结 论

综上所述,本文运用第一性原理计算了 $(7,0)$ 、 $(8,0)$ 和 $(8,0)$ 、 $(9,0)$ 两种不同类型的纳米碳管异质结输运性质,讨论引入五边形—七边形拓扑缺陷对其输运性质有何影响。发现1)对于异质结碳管,缺陷的存在增加了体系的无序度,导致了DOS峰的高度降低,一维特征峰被“抹平”。2) $(7,0)$ 、 $(8,0)$ 与 $(7,0)$ 或 $(8,0)$ 性质大体相同但透射隙出现了移动,值得关注的是在能量为 -1.70eV — -1.76eV 的一小段区域内 $(7,0)$ 、 $(8,0)$ 的透射系数比 $(7,0)$ 或 $(8,0)$ 都大,本文认为这是由于缺陷的引入导致了电子密度分布变化以至于电子能量在特定值时电子跃迁变得更加容易。3) $(8,0)$ 、 $(9,0)$ 异质结的电导、透射系数、微分电导都介于 $(8,0)$ 管和 $(9,0)$ 管之间,因此其电子输运性质比半导体型碳管 $(8,0)$ 好,比金属型碳管 $(9,0)$ 差;另一个特点是 $(8,0)$ 、 $(9,0)$ 出现负的微分电导(NDR),另外由于缺陷态的作用导致了动态透射系数有规律的移动,即费米能级右侧透射系数向上移动,费米能级左侧动态透射系数向下移动。

- [1] Iijima 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Mintmire J W, Dunlap B I, White C T 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 631
- [3] Hamada N, Shin-ichi S, Atsushi O 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579
- [4] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204
- [5] Teri W O, Huang J L, Philip K, Lieber C M 1998 *Nature* **391** 62
- [6] Cheng H M 2002 *Carbon Nanotubes Synthesis, Microstructure, Properties and Applications* (Beijing: Chemical Industry Press) p328—332 [成会明 2002 碳纳米管—制备、结构、物性及应用(北京:化学工业出版社)第328—332页]
- [7] Zhang Z H 2000 *Acta Phys. Sin.* **50** 1150 (in Chinese) [张振华 2000 物理学报 **50** 1150]
- [8] Tans S J, Alwin R M, Verschuereen, Cees Dekker 1998 *Nature* **393** 49
- [9] Martel R, Schmidt T, Shea H R, Hertel T, Avouris Ph 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2447
- [10] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon nanotubes* (London: Imperial College Press) p35—123
- [11] Tang N S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 0333 (in Chinese) [唐娜斯 2005 物理学报 **54** 0333]
- [12] Meunier V, Lambin P H 2000 *Carbon* **38** 1729
- [13] Buongiorno M. Mechanical 2000 *Carbon* **38** 1703
- [14] Leonor C, Benedict L X, Louie S G, Cohen M L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2600
- [15] Sankey O F, Niklewski D J 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3979
- [16] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121104 245407
- [17] Mads B, José-Luis M, Pablo O, Jeremy T, Kurt S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [18] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1996 *Phys. Rev. B* **53** 2044
- [19] Farajian A A, Esfarjani K, Kawazoe Y 1999 *Phys. Rev. L.* **82** 5084
- [20] Liu H J, Chan C T 2002 *Phys. Rev. B* **66** 115416

[21] Charlier J C , Ebbesen T W , Lambin Ph 1996 *Phys. Rev. B* **53**

11108

Electronic transport properties of single-wall carbon nanotube with pentagon-heptagon-pair defect *

Zeng Hui¹⁾ Hu Hui-Fang^{1)†} Wei Jian-Wei²⁾ Xie Fang¹⁾ 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 8 February 2006 ; revised manuscript received 28 March 2006)

Abstract

Using the density-functional theory in combination with nonequilibrium Green 's function technique , we studied the densities of states and transport properties of the (7 0)—(8 0) and (8 0)—(9 0) single-wall carbon-nanotube heterojunctions containing one pentagon-heptagon-pair (5/7) topological defect . The result suggests that the effect of pentagon-heptagon-pairs (5/7) topological defects on carbon nanotubes is remarkable . In addition , the heterojunctions constituted by different types of carbon nanotubes also have different characteristics .

Keywords : carbon nanotube , transport properties , heterojunction , transmission coefficient

PACC : 7125X , 3320

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

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