

半导体性单壁碳纳米管与其石墨衬底表面 相互作用的第一性原理计算^{*}

王 亮 张朝晖[†]

(北京大学物理学院, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2009 年 5 月 15 日收到, 2009 年 6 月 2 日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的计算方法, 研究了处于石墨(HOPG)表面的半导体性单壁碳纳米管, 发现碳纳米管下面的石墨受碳管的作用向下凹陷, 而纳米管本身虽然保持其形状不变, 但它的电子态受石墨衬底影响, 造成导带下移, 禁带宽度明显减小.

关键词: 单壁碳纳米管, 密度泛函理论, 局域密度近似方法

PACC: 7125W, 7115M

1. 引 言

富勒烯、碳纳米管和石墨烯等碳纳米材料的发现和研究引发了人们探索碳基纳电子器件的浓厚兴趣. 虽然目前主流的研究还都集中于单个种类碳纳米材料的制备和表征上, 但是如何实现各种碳纳米材料的功能化集成是一个需要思考的科学和技术问题. 众所周知, 硅电子器件通常都是构筑在单晶硅的基底上, 那么在碳基底上构筑碳纳米电子器件就是一个自然而然的选择. 由于迄今备受关注的碳纳米材料都可以看成是由石墨单层剪裁、卷曲、对接而成, 研究各种碳纳米材料在石墨上集成的物理问题就具有非常重要的科学意义.

由于碳纳米管优异的电学和力学性能, 在石墨上组装碳纳米管有可能是碳基纳电子学集成的一个极有价值的尝试. 实验上发现, 放置在石墨表面的碳纳米管在外力作用下趋于沿着夹角相继 60° 的位置取向^[1-3], 并且在这些取向的位置上, 碳纳米管与石墨之间的接触电阻最小^[3]. 理论计算表明^[4], 碳纳米管在石墨上的这种取向机制在于碳纳米管和石墨表面之间的接触形成了最优化的结构匹配. 然而, 由于以往的理论计算^[4,5]主要涉及的是碳纳米管在石墨表面的运动问题, 采用的是忽略结构变形的刚性模型, 这样, 处于这种结构匹配状态的碳纳米管和石墨

之间相互作用引起的结构性变化没有得到深入的探讨. 本文运用第一性原理计算, 考察半导体性的单壁碳纳米管和石墨衬底表面之间形成结构匹配的体系状态, 发现双方的相互作用引起碳纳米管下方的石墨表面向下凹陷, 碳纳米管本身的禁带宽度变小, 并且匹配的程度愈差, 凹陷愈显著, 禁带宽度减小的也愈多.

2. 计 算

按照以往的计算和分析, 碳纳米管与石墨表面之间接触的结构匹配指的是碳纳米管与石墨表面接触的原子按照 ABAB 的堆积方式重复石墨次表面的原子排列. 为了考察结构匹配体系的稳定性, 我们以石墨的层间距为高度, 先将碳纳米管以结构匹配的方式放置在石墨上, 构成两者结构匹配接触的初态, 再将碳管横向等间距平移, 构造出若干种非结构匹配接触情形的初态, 然后基于体系能量最小化原理对这些结构匹配和非匹配的体系形态进行同等条件下的结构优化, 得到各自的优化结构和总能量, 最后基于每种优化结构, 计算体系的能带.

我们以指数为 (8, 0) 的单壁碳纳米管为例进行计算. 考虑到石墨层间的相互作用较弱, 仅取两个单层并将次表面的一层完全固定作为放置碳纳米管的基底. 这样构造的超原胞含有一段碳纳米管和两个

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 90406007, 10434010)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB936804)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhangzh@pku.edu.cn

单层的石墨片,其中沿着碳纳米管长度方向的尺度为碳纳米管的一个结构周期(4.26 Å),横向尺度为石墨表面的8个结构周期(19.68 Å),超原胞共含有96个碳原子.在垂直于石墨层的方向上,超原胞之间留有17.5 Å的真空层,防止在这个方向上超原胞间的相互影响.

几何结构的优化计算采用的是基于密度泛函理论的局域密度近似方法,平面波截断能选取为280 eV,总能量收敛的标准为小于 10^{-6} eV.布里渊区积分通过 Monkhost-Pack 方法自动产生,用 $6 \times 1 \times 1$ 的 K 点抽样对应简约布里渊区,能带结构的计算采用 $59 \times 1 \times 1$ 的 K 点抽样.所有的计算都是利用 Material Studio 中的 Castep 软件包完成的.

3. 结果与讨论

随机地将碳管放置在石墨表面上,并非就能获

得一个稳定的体系状态.结构的优化计算就是计算体系的总能量,调整体系的结构使其向总能量减小的方向变化.表1中列出了碳纳米管(8,0)在石墨表面上的初始横向位置坐标 x 和经优化后得到的坐标 x' .其中坐标值0.000是碳纳米管与石墨结构匹配的横向坐标的初始设定值,相继的坐标值表示碳纳米管以步长0.25 Å 平移后的位置.可以看出,优化后碳纳米管的位置 x' 与设定的位置 x 都有不同程度的差别.这说明由于碳纳米管与石墨的相互作用,纳米管发生了不同程度的横向移动,使得体系达到局域能量最小的状态.

体系能量定义为超原胞的能量分别减去构成超原胞的碳纳米管和石墨各自本身的能量.以碳纳米管与石墨之间最优化结构匹配的体系能量为基准,确定表1中其他优化位置的体系能量,将这些能量相对于优化的位置坐标作图,得到如图1所示曲线,两边是接近最优化结构匹配的体系能量,中间是体

表1 碳纳米管(8,0)在石墨表面上的横向优化位置

$x/\text{Å}$	0.000	0.250	0.500	0.750	1.000	1.250	1.500	1.750	2.000	2.250	2.500
$x'/\text{Å}$	-0.016	0.198	0.409	0.775	0.992	1.222	1.475	1.835	2.027	2.248	2.455

系处于两个最优化结构匹配位置之间的体系能量.显然,与石墨形成最优化结构匹配的碳纳米管处于能量的谷底,如果碳管要像图1内插图所示那样,

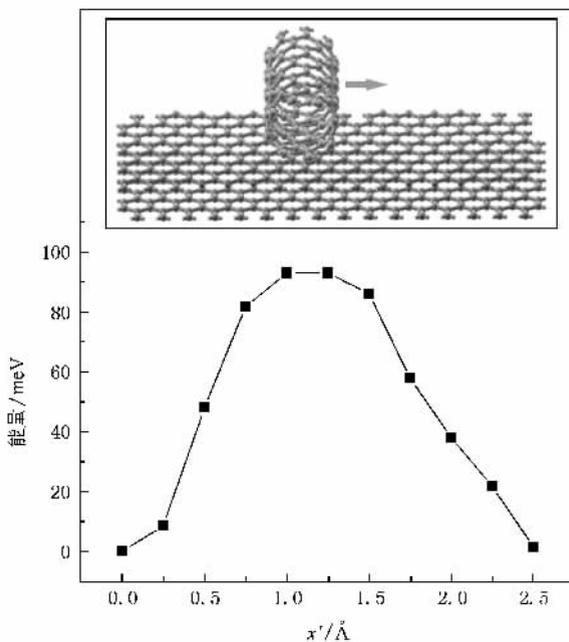


图1 体系能量随碳纳米管平移的变化.内插图为碳纳米管在石墨衬底表面横向平移示意图

从一个最优化位置平移到另一个,就必须克服一个横在中间的势垒.在图1中,横轴所取的位置范围大约是碳管在石墨上平移的一个周期.由石墨表面沿着碳管平移方向的结构对称性可知,所得到的势垒应该是对称的,但实际看到的并非如此,其原因可能是,在一个周期的位置范围内体系存在较多的亚稳态位置,所计算的位置仅仅是其中的几个,不足以勾画出能量状态的对称分布.

指数为(8,0)的碳纳米管是半导体性的,在我们的计算条件下得到的禁带宽度为550 meV.这个数值与以往的计算结果^[6]相符.照此方法分别计算在上述各优化位置上体系的电子沿碳纳米管方向运动的能带,得到体系的禁带宽度如表2所示.与孤立的(8,0)碳纳米管相比,这些禁带宽度大约减小了60—80 meV,占(8,0)碳纳米管本身禁带宽度的11%—15%.与禁带宽度的减小相对应,我们发现结构发生了变化,如图2所示.从中可以看出,虽然碳管仍然保持其形状不变,但石墨表面却发生了明显的下陷弯曲.图2(a)仅仅给出了一种位置情形的图像,图2(b)是相应于表1的优化位置,石墨的表面层原子在垂直方向上的坐标变化,只是用优化前的坐标对每条曲线作了标注.计算得到最优化结构匹

配时体系在垂直方向的应变达到 2%, 其他情形的应变最大可达 4%. 将禁带宽度的大小与表面应变

的程度相比较, 显然可见, 应变越大, 禁带宽度越小.

表 2 在优化位置上碳纳米管(8,0)的禁带宽度

$x'/\text{\AA}$	-0.016	0.198	0.409	0.775	0.992	1.222	1.475	1.835	2.027	2.248	2.455
E/meV	483.4	483.2	479.9	473.4	468.8	472.9	476.5	481.1	482.7	484.2	485.3

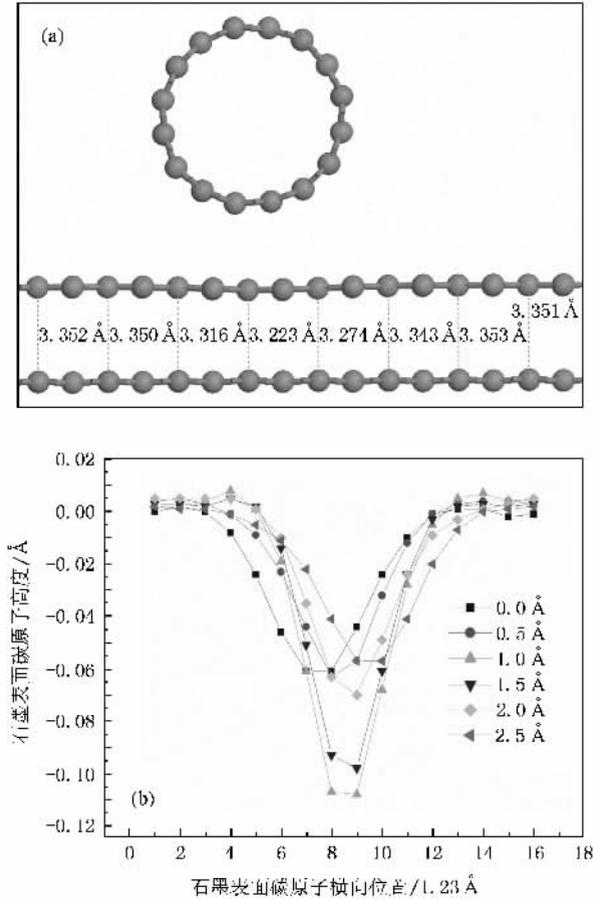


图 2 碳纳米管和石墨相互作用引起的结构变形 (a) 碳管沿着石墨表面横向平移 1.5 Å 时, 石墨表面原子的高度示意图 (b) 碳管沿着石墨表面横向移动 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 Å 时石墨表面碳原子的高度起伏

基于密度泛函的第一性原理计算已经成为材料结构及性能研究的有力工具并得到广泛的应用. 尽管目前应用于类似范德瓦耳斯力的弱作用情形还有待改进, 但是利用局域密度近似的方法仍然可以给出合理的结论^[7]. 碳纳米管与石墨之间的相互作用就像石墨的层间相互作用一样, 主要是双方 π 电子

的相互作用, 成键和反成键分别表现为两者之间的相互吸引和排斥^[8], 两种作用平衡的结果便是在碳管下方的石墨形成一个应变集中的区域. 而与此相呼应的是, 碳管中电子的能态发生变化. 将石墨表面上碳纳米管(8,0)的能带图与它孤立存在的能带图放在一起比较, 如图 3 所示. 可以发现两者的主要差别是, 前者多了许多来自石墨的能带, 并且与孤立碳管导带相对应的能带显著下移. 由此可见, 导带下移是碳纳米管在石墨衬底上禁带宽度减小的原因.

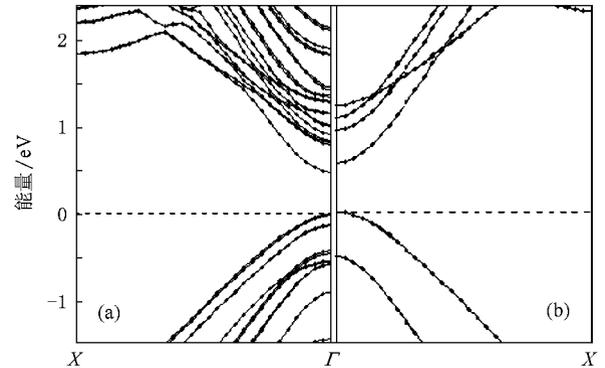


图 3 石墨衬底上碳纳米管(8,0)的能带(a)与孤立碳纳米管(8,0)的能带(b)

4. 结 论

将指数为(8,0)的半导体性单壁碳纳米管放置在石墨衬底上, 两者会发生显著的相互作用. 即使处在结构匹配的最稳定状态, 与碳纳米管接触的石墨表面也会向下弯曲, 造成石墨表面大约 2% 的结构应变, 而碳纳米管本身虽没有看到发生变形, 但其导带会明显下降, 引起禁带宽度大约 11% 的减小. 本文的计算结果也有助于理解其他碳纳米管与石墨衬底表面的相互作用.



- [1] Falvo M R , Taylor II R M , Helsen A , Chi V , Brooks Jr F P , Washburn S Superfine R 1999 *Nature* **397** 236
- [2] Falvo M R , Steele J , Taylor II R M , Superfine R 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10665
- [3] Paulson S , Helsen A , Nardelli M B , Taylor II R M , Falvo M , Superfine R , Washburn S 2000 *Science* **290** 1742
- [4] Buldum A , Lu J P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5050
- [5] Gupta S , Dharamvir K , Jindal V K 2004 *Int. J. Mod. Phys. B* **18** 1021
- [6] Solange B , Fagan S B , Mota R 2003 *Phys. Rev. B* **67** 205414
- [7] Hasegawa M , Nishidate K 2004 *Phys. Rev. B* **70** 205431
- [8] Yoshizawa K , Yumura T , Yamabe T , Bandow S 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 11871

First-principles calculation on interaction between a semiconducting single-walled carbon nanotube and its graphite substrate^{*}

Wang Liang Zhang Zhao-Hui[†]

(State Key Laboratory for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics ,
School of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 15 May 2009 ; revised manuscript received 2 June 2009)

Abstract

The interaction between a semiconducting single-walled carbon nanotube and its graphite substrate was studied by calculation based on the density functional theory. Between two contact configurations of the system energy minimum , a series of metastable contact configurations of the carbon nanotube on the graphite were optimized , and the atomic structures of these contact configurations and the related energy bands of the system were determined. It is found that the interaction makes the contacted graphite surface concave and the band gap of the carbon nanotube narrow , which may be significant to the carbon-based nanodevice strategy .

Keywords : single-walled carbon nanotubes , density functional theory , local density approximation

PACC : 7125W , 7115M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90406007 , 10434010) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB936804).

[†] Corresponding author. E-mail : zhangzh@pku.edu.cn