

单壁碳纳米管吸附氧分子的电子输运性质理论研究*

赵佩¹⁾ 郑继明^{2)†} 陈有为³⁾ 郭平¹⁾ 任兆玉²⁾

1) (西北大学物理系, 西安 710069)

2) (西北大学光子学与光子技术研究所, 西安 710069)

3) (西安邮电学院网络工程系, 西安 710121)

(2010年8月9日收到; 2010年9月14日收到修改稿)

用基于第一性原理的密度泛函理论和非平衡态格林函数方法对(4,4)单壁碳纳米管及其吸附氧气分子情况下的平衡态和非平衡态电导性质进行了研究. 发现在小于2 V的偏压下, 系统对电压的增加呈现两种不同增长速率的电流响应, 其中电压小于1.1 V时电流增加速率较大; 而当电压大于该值后, 电流对电压增加速率变缓. 吸附的氧分子提供双重的作用, 一方面氧分子提供的能级有利于电子隧穿中心散射区; 另一方面氧分子的电子态会破坏碳管的平移对称性, 从而降低电子对系统的透射能力.

关键词: 单壁碳纳米管, 氧分子吸附, 电子输运, 非平衡态格林函数

PACS: 85.65.+h, 73.63.-b, 85.35.Kt

1. 引言

碳是自然界中存在形式最丰富的元素之一, 不同的形态展现出多样的物理化学性质^[1-3]. 就碳纳米管而言, 它可以是金属性或是半金属性的, 也可以是半导体性的, 首先取决于它的几何结构. 甚至在同一根碳纳米管上, 由于结构的变化, 在碳纳米管的不同部分也可以呈现出不同的导电性质, 从而具有整流等特性^[4,5]. 给具有结构变化的单壁碳纳米管加上合适的电极及栅极电压, 可以制成在室温下工作的二极管及场效应三极管^[6,7]. 通常实验中, 碳纳米管都会暴露于空气中, 已经有实验证实, 即使微小的气体吸附都会强烈地影响碳纳米管的结构, 从而影响碳纳米管的导电特性^[8,9]、改变碳纳米管的场发射特性^[10]. 小分子吸附为什么会有强烈的影响? 需要从理论上探讨小分子吸附对单壁碳纳米管几何及电子结构性质的影响. 目前第一性原理的理论研究工作主要集中在场发射特性上^[11-16], 但对吸附气体影响碳纳米管输运性质的研究还

较少^[17].

本工作主要利用非平衡态格林函数(NEGF)和密度泛函理论(DFT)对单壁碳纳米管吸附氧分子后的电子输运性质进行了模拟研究, 考察其电子输运性质在吸附氧分子前后的变化规律.

2. 模型及计算

计算中的模拟模型如图1所示, 一段(4,4)单壁碳纳米管夹在左、右两半无限长的相同碳纳米管电极之间, 组成了一个完整的碳纳米管分子结. 其中的单壁碳纳米管为扶手椅型金属管, 直径为5.432 Å, 沿轴向的一个单元长为2.463 Å, 包含16个碳原子. 在该模型中, 中心区碳管取两个单元, 氧分子沿着碳纳米管管轴放置.

在实际的理论计算中, 该体系常被分为3部分: 左、右半无限长的碳管电极和中心散射区, 其中中心散射区包括电极的部分用以屏蔽中间原子尺度导体对电极势的影响, 从而让中间导体近似地处于块体势之中^[18]. 通过中心区导体的电流可以根据如下Landauer-Büttiker公式^[19]积分得到

* 陕西省自然科学基金(批准号:2009JQ1004)、国家自然科学基金青年科学基金(批准号:10904123)和陕西省教育厅专项科研计划(批准号:08JK471)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zjm@nwu.edu.cn

$$I(V) = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f_l(E - u_l) - f_r(E - u_r)] T(E, V), \quad (1)$$

其中 u_l 和 u_r 分别为左右电极的化学势, f_l, f_r 分别为两个电极的电子分布函数, 而 $T(E, V)$ 是在偏压为 V 、能量为 E 时的透射系数.

在整个 DFT 计算中, 我们采用了局域密度近似, 交换关联泛函为 Perdew 和 Zunger^[20] 所提出的参数化泛函. 根据软件使用的推荐, 所有原子的基组为单 ζ (SZ) 基组, 截断能取 50 Ry. 在模型中, 氧分子的初始位置按文献[12]中氧分子的最稳定位置确定, 然后进行了几何优化, 使每一原子受力小于 0.05 eV/Å. 所有计算都是通过最近发展起来的专门用于介观体系电子输运性质研究的 ATK 程序包完成的^[21,22].

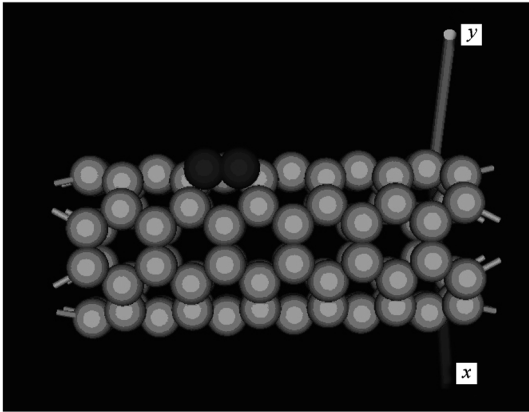


图1 (4,4)单壁碳纳米管吸附氧分子的几何构型

3. 结果及分析

3.1. (4,4)单壁碳纳米管的 I-V 特性分析

图2为计算得到的无限长(4,4)单壁碳纳米管的能带、态密度(DOS)和在无偏压的平衡态下的透射谱. 从能带图和DOS图中可以看到:从-2到2 eV的能量范围内,DOS主要由5条能带贡献. 其中,DOS图中-1.75 eV处的奇点对应来源于能带1和2,而能量较高处的3个奇点分别来源于能带3,4和5,如图2(a)所示. 在透射谱中的峰值对应着DOS图的相应峰值,在-1.75到1.3 eV能量范围内,透射曲线基本上是一个处于2左右的平台. 大于或小于该能量范围,DOS图中的奇点由其他能带

贡献,透射相应地跃变到另一平台上.

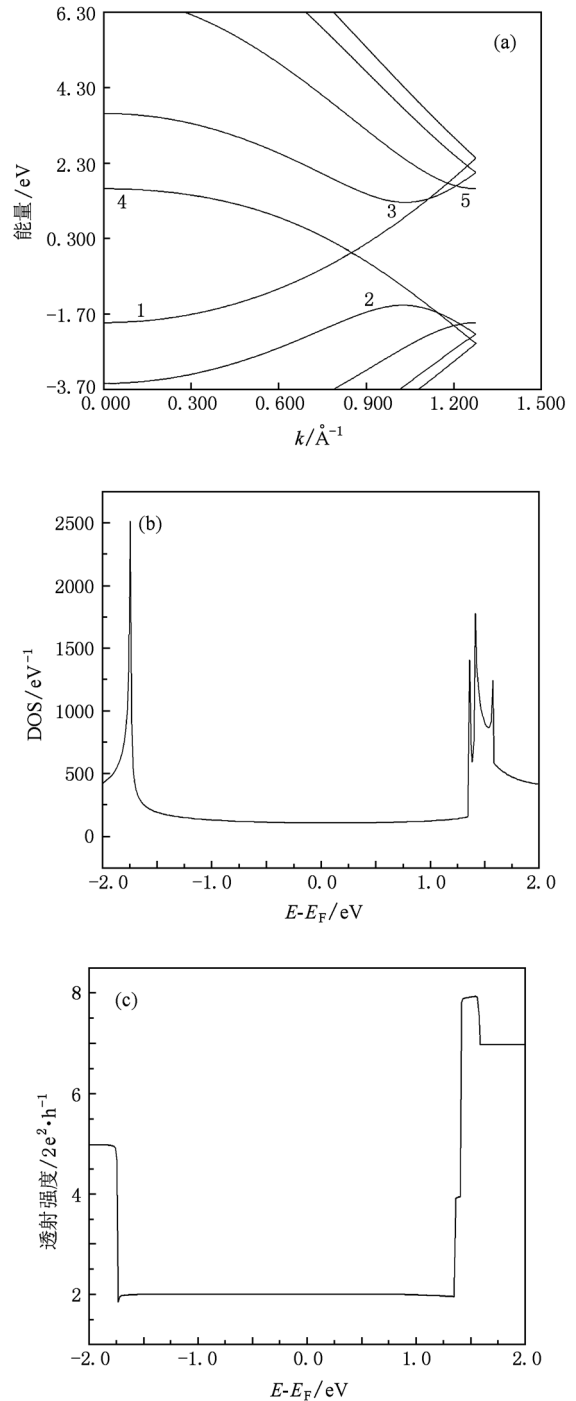


图2 碳纳米管在平衡态下的 (a)能带,(b)态密度和(c)透射谱

图3为碳纳米管在不同偏压下的DOS图和透射谱. 加上偏压后,在DOS图中两奇点之间的平台逐渐缩小了伸展的能量范围,原来尖锐的DOS峰值逐步下降,并向高能方向移动,在最高峰的两侧出现更多小峰,如图3(a)所示. 说明随着电压的增加,能带在电场作用下会发生移动,一些新的态移

动到了 -2 eV 和 2 eV 能量位置的附近. 相应地, 原来透射谱中高约为 2 的平台随着偏压的增加也逐步缩小了占据的能量范围, 在偏压大于约 1.1 V 后, 该平台两侧峰突然变成高约为 1 的低平台, 如图 3(b) 所示.

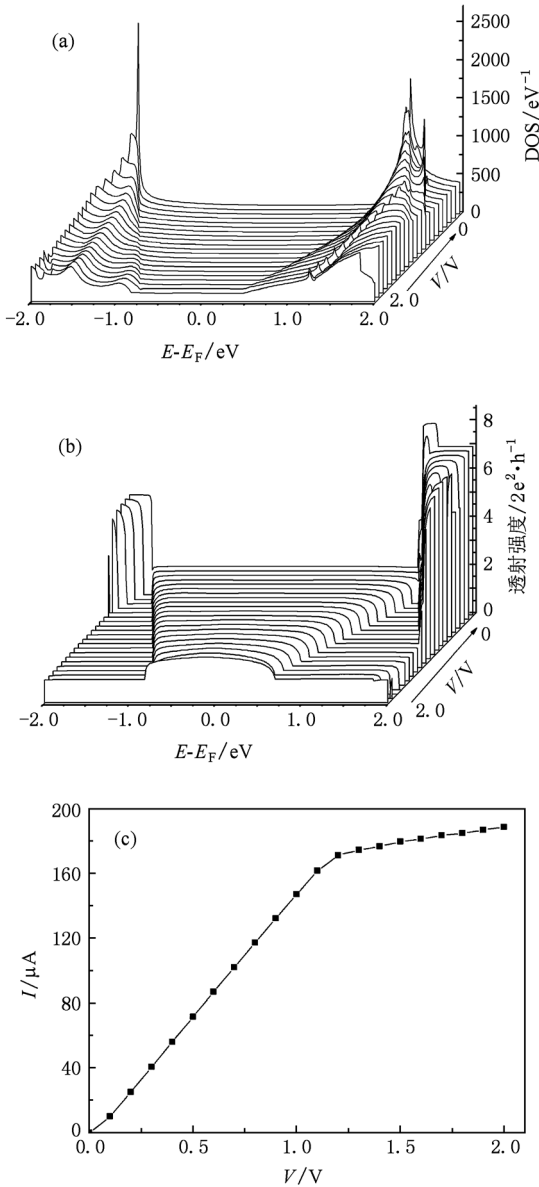


图3 碳纳米管在不同偏压下的(a)态密度,(b)透射谱和(c) I - V 特性

图 3(c) 是计算出的该系统的 I - V 特性关系图. 从图可以看出: I - V 曲线呈现两种不同斜率的线性关系, 小偏压下 ($0-1.1\text{ V}$), 电流随偏压的线性增加速率较快, 而当偏压大于 1.1 V 时, 线性变化的斜率较小. 这种 I - V 关系中出现转折的现象, 与文献 [14] 中的计算结果相似. 小偏压下 I - V 关系对应着

透射谱中高约为 2 的平台, 这个平台既高又比较宽, 所以 I - V 线性变化的斜率大, 而当偏压大于 1.1 V 时, 电流积分的能量范围包含了透射能力约为 1 的低平台贡献, 所以电流随偏压的线性增加速率明显下降.

3.2. 吸附氧分子的(4,4)单壁碳纳米管的 I - V 特性分析

图 4 是计算得到的吸附一个氧气分子的无限长 (4,4) 单壁碳纳米管的态密度 (DOS) 和平衡态透射谱. 可以看出, 吸附氧气分子的碳纳米管与未吸附氧气分子的相比, 只在 0 和 1.68 eV 处多出 2 个新峰. 相应地, 在透射谱的 0 eV 处会出现凹陷的峰谷, 由于该处对应的 DOS 峰较宽, 所以透射谱中的对应峰谷也较宽、较深, 而 1.68 eV 处的透射谱并没有明显变化. 新增的 DOS 峰是由碳纳米管所吸附的分子贡献的, 这些态明显地破坏了碳纳米管的平移对称性, 从而增加了对传导电子的散射, 降低了电子对系统的透射能力, 在透射谱的相应能量位置出现了峰谷. 这些讨论也可以从投影态密度图中得到印证.

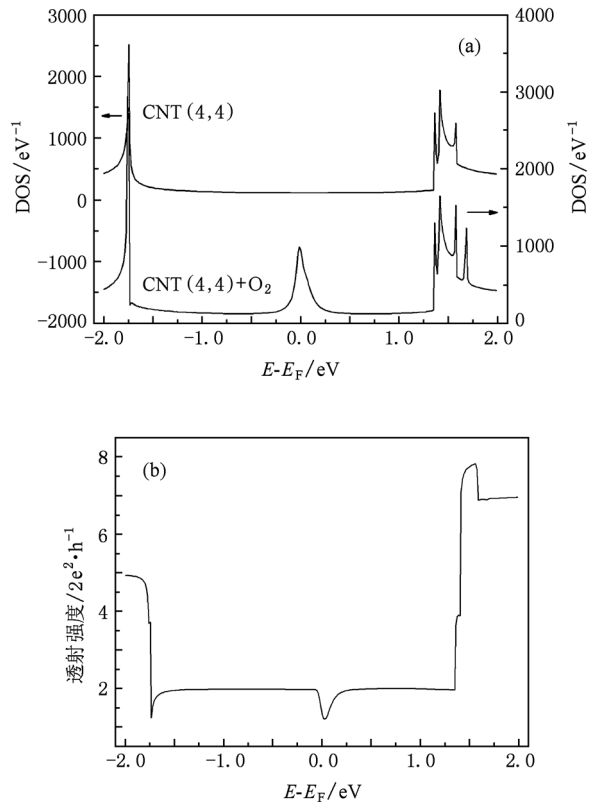


图4 平衡态下氧吸附碳管系统的(a)DOS和(b)透射谱

图 5 所示为吸附氧气分子的碳纳米管体系在特定能级处的空间分辨 DOS 以及氧气分子前线轨道图. 计算发现, 氧气分子在费米能级(0 eV)附近存在一对由氧的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 分别形成的简并反键轨道. 从图 5(a) 和 (b) 可以看到, 系统在 0 eV 处的 DOS 峰来源于氧气分子的这两个轨道, 它们在孤立

分子状态时是简并的, 当存在碳纳米管时, 由于其中一个 p 轨道与碳纳米管有较强的耦合(如图 5(c)), 而另一 p 轨道与碳管表面原子平行耦合明显较弱(如图 5(d)), 使得简并解除了. 弱耦合的态局域在较小的能量范围内, 对碳管中电子的散射能力也较弱.

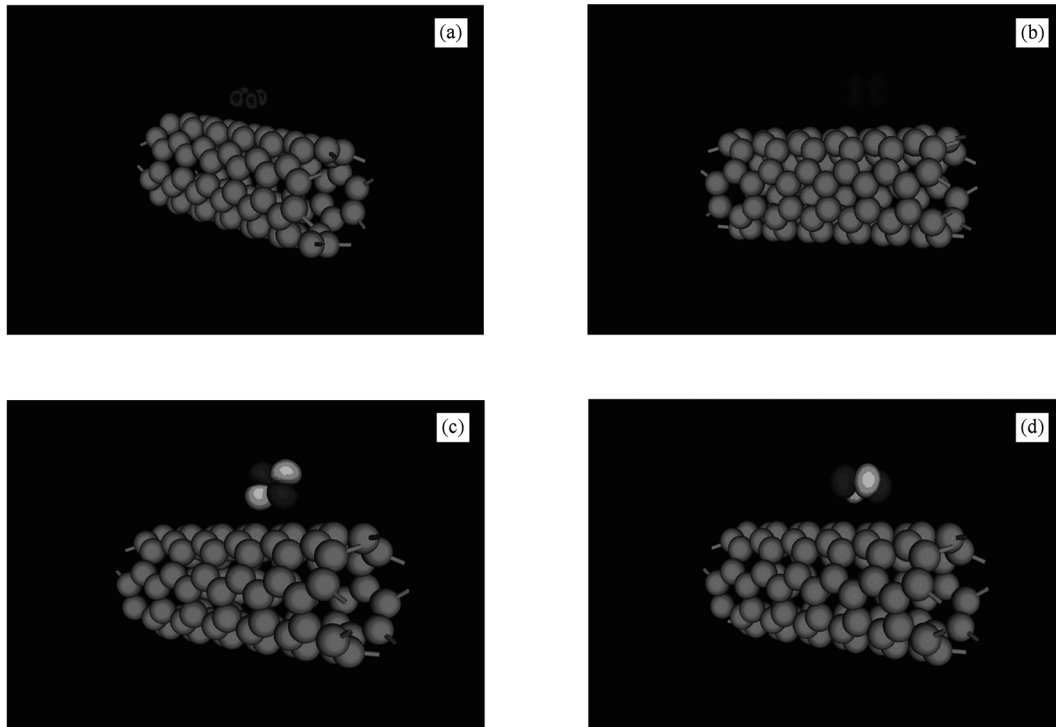


图 5 空间分辨态密度图和分子投影自洽哈密顿量图 位于(a)0.0 eV, (b) -0.029 eV 处的空间分辨态密度图, 位于(c) -0.00499 eV, (d) -0.029 eV 的分子投影自洽哈密顿量图

图 6 为吸附氧气分子的碳纳米管在不同偏压下的 DOS 图(a)、透射谱(b)和 $I-V$ 特性曲线(c). 加上偏压后, 在 DOS 图中两奇点之间的平台逐渐缩小了伸展的能量范围, 原来尖锐的 DOS 峰值逐步下降, 并稍向高能方向移动, 在最高峰的两侧出现更多小峰, 而处于原来 0 eV 附近由氧分子两个简并轨道贡献的 DOS 峰则向低能方向移动. 由于氧分子两个简并轨道在电场作用下发生分离, 耦合能力弱的轨道贡献的 DOS 峰表现得非常尖锐, 而耦合能力强的轨道表现为较宽的 DOS 峰, 对应的透射峰谷不仅深而且展宽的较宽, 如图 6(b), 从而使得吸附氧气分子的碳纳米管的电流响应小于同电压下的未吸附氧分子系统的电流响应. 而当偏压增加到 1.7 V 时, 氧分子提供的新能级变成有利于碳管中电子隧穿的通道, 吸附系统的电流响应大于同电压下未

吸附系统的电流响应, 如图 6(c).

4. 结 论

本文用非平衡态格林函数和密度泛函理论的方法, 系统地研究了(4,4)单壁碳纳米管及其吸附氧气分子时的输运特性, 取得了如下主要结论: 1) 随着电压的线性增加, 电流响应虽然呈现出线性的增长行为, 但增长的速度明显分为两段, 当偏压大于 1.1 V 时, 电流增长的速度明显地减小. 2) 吸附氧气分子的(4,4)碳纳米管在 0 eV 处会比为未吸附系统的 DOS 多出两个峰, 它们分别是由氧分子的一对简并轨道所贡献. 这两个简并的分子轨道由于与碳纳米管间的耦合强弱不同, 随着偏压的增加逐渐分离. 耦合能力强的轨道所贡献的透射峰谷不仅深而且展宽较

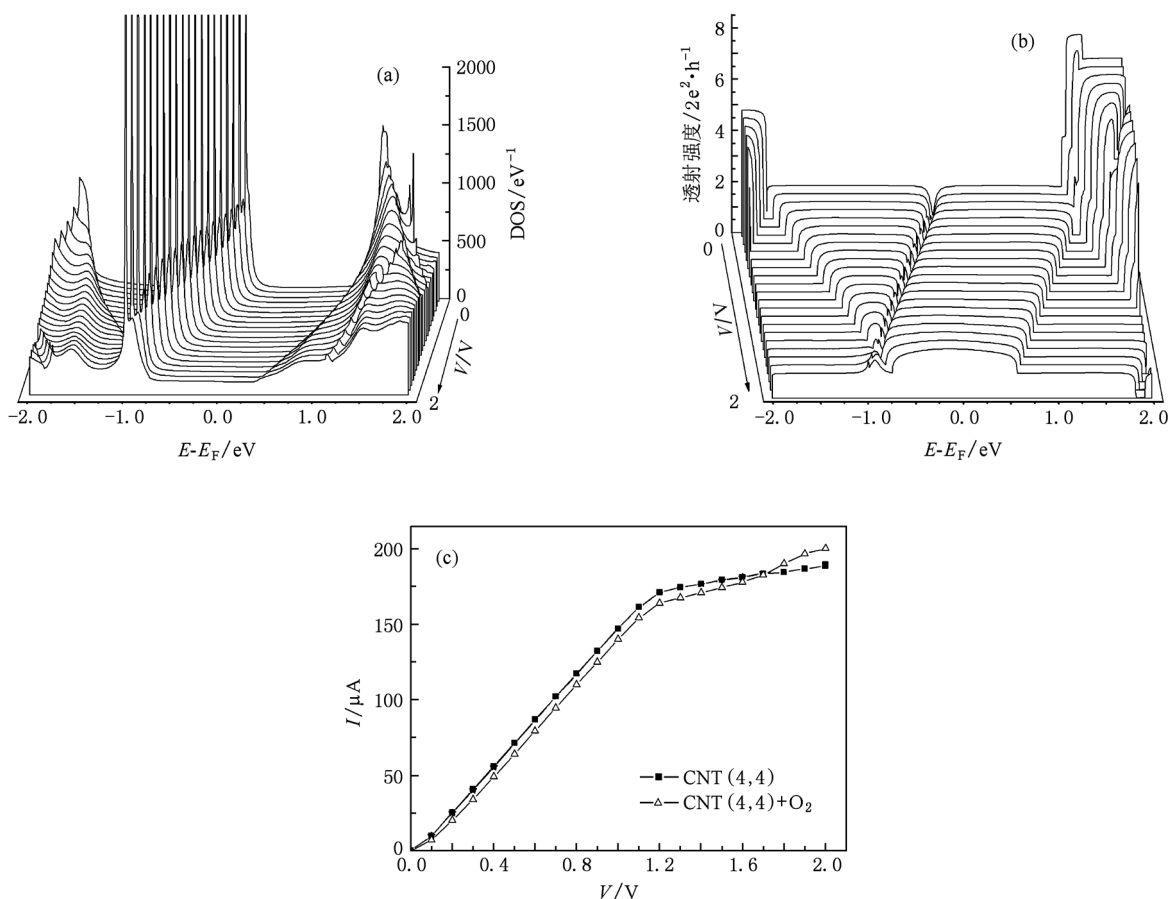


图6 氧分子吸附碳管在不同偏压下的(a)DOS, (b)透射谱和(c) I - V 曲线

宽,使得吸附氧气分子的(4,4)单壁碳纳米管的电流响应小于同电压下的未吸附系统的电流响应;而当偏压增加到1.7 V以后,吸附系统的电流响应会大于同

电压下未吸附系统的电流响应,这是因为吸附的氧分子提供的能级在一定偏压下又成为有利于碳纳米管中电子隧穿的通道,从而一定程度上增强了透射.

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [3] Huffman D R 1991 *Phys. Today* **44** 22
- [4] Ouyang M, Huang J L, Cheung C L, Lieber C M 2001 *Science* **291** 97
- [5] Liang W J, Bockrath M, Bozovic D, Hafner J H, Tinkham M, Park H 2001 *Nature* **411** 665
- [6] Tans S J, Verschueren R M A, Ekke C D 1998 *Nature* **393** 49
- [7] Martel R, Schmidt T, Shea H R, Hertel T, Avouris P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2447
- [8] Kong J, Franklin N R, Zhou C, Chapline M G, Peng S, Cho K, Dai H 2000 *Science* **287** 622
- [9] Zhang L J, Hu H F, Wang Z Y, Wei Y, Jia J F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 527 (in Chinese) [张丽娟、胡慧芳、王志勇、魏燕、贾金凤 2010 物理学报 **59** 527]
- [10] Tang X P, Kleinhammes A, Shimoda H, Fleming L, Bennoune K Y, Sinha S, Bower C, Zhou O, Wu Y 2000 *Science* **288** 492
- [11] Li Z, Wang C Y 2006 *Chem. Phys.* **330** 417
- [12] Jhi S H, Louie S G, Cohen M L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1710
- [13] Liang J W, Hu H F, Wei J W, Peng P 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2877 (in Chinese) [梁君武、胡慧芳、韦建卫、彭平 2005 物理学报 **54** 2877]
- [14] Zang Y F, Li Y, Jia G X, Li J J 2005 *Acta Chim. Sin.* **63** 581 (in Chinese) [章永凡、李奕、贾桂霄、李俊钱 2005 化学学报 **63** 581]
- [15] Chen G D, Wang L D, An B, Yang M, Cao D C, Liu G Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1190 (in Chinese) [陈国栋、王六定、安博、杨敏、曹得财、刘光清 2009 物理学报 **58** 1190]
- [16] Wang Y J, Wang L D, Yang M, Liu G Q, Yan C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4950 (in Chinese) [王益军、王六定、杨敏、刘光清、严诚 2010 物理学报 **59** 4950]

- [17] Pati R, Zhang Y, Nayak S K, Ajayan P M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2638 (Cambridge: Cambridge University Press) p20
 [18] Roland C, Meunier V, Larade B, Guo H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035332
 [19] Datta S 1995 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press) p20
 [20] Perder J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
 [21] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
 [22] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401

Theoretical investigation on electron transport properties of single wall carbon nanotube with oxygen molecular absorption *

Zhao Pei¹⁾ Zheng Ji-Ming^{2)†} Chen You-Wei³⁾ Guo Ping¹⁾ Ren Zhao-Yu²⁾

1) (Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

2) (Institute of Photonics and Photo-technology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

3) (Department of Network Engineering, Xi'an University of Post and Telecommunication, Xi'an 710121, China)

(Received 9 August 2010; revised manuscript received 14 September 2010)

Abstract

Electron transport properties of (4,4) single wall carbon nanotube as well as the nanotube with oxygen molecule absorption, are investigated by using first principles analysis. The results show that electron current through the nanotube with oxygen molecule absorption system increases linearly under low bias ranging from 0 to 1.1 V, while the bias is larger than 1.1 V, the current through this system increases slowly. It is also shown that absorbed oxygen molecule brings two kinds of influence on the properties of electron transport: first, the oxygen molecular absorbed states afford new channels to electron transport and enhance the transmission. Second, the oxygen molecular absorbed states spoil the nanotube's symmetry and enhance the electron scattering, so reduce the transmission.

Keywords: single wall carbon nanotube, oxygen molecular absorption, electron transport, non-equilibrium Green's functions

PACS: 85.65.+h, 73.63.-b, 85.35.Kt

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2009JQ1004), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904123), and the Special Item Foundation of Educational Committee of Shaanxi Province of China (Grant No. 08JK471).

† Corresponding author. E-mail: zjm@nwu.edu.cn