

InAs 双壁管状团簇及双壁纳米管结构、稳定性和电子特性的第一性原理研究*

吴鹏¹⁾ 刘立仁¹⁾ 祝恒江^{1)†} 邹艳波¹⁾ 刘志锋²⁾

1) (新疆师范大学物理与电子工程学院, 乌鲁木齐 830054)

2) (重庆大学物理学院凝聚态物理研究所, 重庆 401331)

(2012年7月1日收到; 2012年7月10日收到修改稿)

利用第一性原理研究 InAs 双壁管状团簇及其双壁纳米管的几何结构、稳定性和电子特性. 几何结构分析表明, $\text{In}_{(3pk+4p)/2}\text{As}_{(3pk+4p)/2}$ ($p = 6, 8, 10, k = 3, 4, \dots, 11$) 双壁管状团簇的几何构型符合欧拉公式, 并得到 $\text{In}_{(3pk+4p)/2}\text{As}_{(3pk+4p)/2}$ 双壁管状团簇及 $(m, n)@(2m, 2n)$ ($m = n = 3, 4, 5$) 型 InAs 纳米管的管径公式. 电子特性的计算结果表明: $[6, k]@[12, k+2]$ 型管状团簇和 $(3, 3)@(6, 6)$ 型纳米管稳定性最高; 利用前线轨道随尺寸的变化规律, 得到 InAs 双壁管状团簇的生长机理, 阐明实验合成 InAs 纳米管的微观机理; 态密度和能带研究结果表明, InAs 双壁管状团簇及双壁纳米管都具有半导体特性.

关键词: 双壁管状团簇, 双壁纳米管, 管径公式, 态密度

PACS: 31.15.ac, 78.55.Et, 36.40.-c, 78.67.Ch

1 引言

近年来, 碳纳米管以小维度、高强度等引人注目的物理性质成为非常独特的新型材料, 其可推广的应用研发备受世界各国科学家的关注^[1], 以此为发端也促进了各类单质及化合物纳米管和纳米材料研究的蓬勃发展, 如 Si 纳米管^[2]、SiC 纳米材料^[3-5]、ZnS 纳米管^[6]等. 纳米尺度新型半导体材料、器件的制备及特性研究已成为当今半导体器件领域的研究热点. 有关 III-V 族半导体纳米材料^[7]的研究报道比较多, 如 GaAs^[8], BN^[9], AlN^[10]和 GaN^[11]等, 但关于 InAs 双壁管状团簇和双壁纳米管的理论研究还未见报道.

InAs 作为 III-V 族半导体化合物的重要成员之一, 具有优异的电学性能及超强的电子迁移率和电子迁移速度, 可替代硅用于制造低能耗、高速率的

电子设备^[12-14], 是性能优异的“硅替身”半导体材料. Mohan 研究组曾实验合成了管长为 2 μm , 管径为 70 nm, 管壁厚度为 10 nm, 具有较好导电性的 InAs 纳米管^[15]; Costales 等人分别利用密度泛函理论 (DFT) 下的赝势方法和全电子方法研究了小尺寸团簇 In_nAs_n ($n = 1, 2, 3$) 的结构和电子性质^[16,17]; 本小组对 InAs 单壁管状团簇及单壁纳米管的结构、稳定性及电子性质进行了理论研究^[18]. 在此基础上, 本文进一步研究 InAs 双壁管状团簇及双壁纳米管的结构、稳定性和电子特性, 主要解决以下问题:

1) 随原子层数增多, 稳定 InAs 双壁管状团簇几何结构的特征如何, InAs 双壁管状团簇及双壁纳米管的管壁原子数与管径之间的关系是否可以定量描述?

2) InAs 双壁管状团簇及双壁纳米管的电子结构特性随尺寸变化规律如何, InAs 双壁管状团簇形

* 新疆维吾尔自治区理论物理重点学科基金 (批准号: LLWLY201105)、新疆师范大学研究生创新基金 (批准号: 20121217)、新疆维吾尔自治区自然科学基金 (批准号: 2010211A21) 和新疆维吾尔自治区高校科研计划重点项目 (批准号: XJEDU2009127) 资助的课题.

† E-mail: zhj@xjnu.edu.cn

成一维稳定结构的微观机理是什么?

3) InAs 双壁管状团簇及双壁纳米管宏观导电性如何?

研究结果可对 InAs 纳米材料的理论研究和半导体新材料的开发利用提供理论指导和新的思路,具有重要的理论研究价值和应用前景.

2 模型及计算方法

模型构建中,采用嵌套组装方法,同时考虑内外壁间 In 原子和 As 原子的相互作用. 预设 InAs 双壁管状团簇的初始结构,然后对其进行结构优化和频率分析,得到其稳定结构(如图 1 所示). InAs 双壁管状团簇表示为 $[p, k]@[2p, k + 2]$,其中 $[p, k]$ 表示内壁管, $[2p, k + 2]$ 表示外壁管, p 为每层原子数, k 为原子层数. 参照碳纳米管的表示方式^[19-21],双壁 InAs 纳米管表示为 $(m, n)@(2m, 2n)$,其中 (m, n) 为纳米管参数^[22],本文中 $p = 2m = 2n$.

本文研究了 $\text{In}_{(3pk+4p)/2}\text{As}_{(3pk+4p)/2}$ ($p = 6, 8, 10, k = 3-11$) 双壁管状团簇,探究其生长机理,并由此得到 $(m, n)@(2m, 2n)$ ($m = n = 3, 4, 5$) 型 InAs 纳米管.

全部构型优化和电子特性计算均采用 Gaussian03 软件包中基于密度泛函理论 (DFT) 的杂化密度泛函 B3LYP 方法. 对 InAs 双壁管状团簇和双壁纳米管进行理论研究. 由 In 原子电子结构 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$ 及 As 原子电子结构 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$, 可知其均属重原子. 文献 [18] 研究结果表明,赝势基组 LanL2DZ 和 Lanl2MB 均能很好的描述重原子的成键特性和几何结构. 因此本文选用 Lanl2MB 基组对 InAs 双壁管状团簇及双壁纳米管的结构和性质进行计算.

3 计算结果与分析

3.1 InAs 双壁管状团簇的结构

图 1 为 $[6, k]@[12, k + 2]$ 、 $[8, k]@[16, k + 2]$ 和 $[10, k]@[20, k + 2]$ ($k = 3, 4, \dots, 11$) 型 InAs 双壁管状团簇的稳定构型,其特征如下:

1) 随着管壁原子数的增多,双壁团簇

的管壁之间的距离(管壁间隙)也随之增大. $[6, k]@[12, k + 2]$ 型管状团簇的管壁间隙为 0.370 nm, $[8, k]@[16, k + 2]$ 型管状团簇的管壁间隙为 0.521 nm, $[10, k]@[20, k + 2]$ 型管状团簇的管壁间隙为 0.700 nm,大致呈现胎型.

2) 奇数层两管的嵌套,经构型优化计算后呈现两端口对称,内管端口原子与外管端口原子按照 As(In) 原子的最近邻处有三个 In(As) 的配位方式依次形成 $p/2$ 个六元环和 $p/2$ 个四元环,为 $C_{ph/2}$ 对称性;偶数层两管的嵌套,经构型优化计算后一个端口呈现上述奇数情况的特征,而另一端的原子全部键连为 p 个六元环,为 $C_{p/2}$ 对称性.

3) $[p, k]@[2p, k + 2]$ 型管状团簇结构满足欧拉公式 $F + V - E = 2$ (见表 1). 其中, F 为几何模型中的顶点数, E 为棱边数, $V = h + l + s$ 为多边形数, h 为六元环数, l 为四元环数, $s = 2$ 为管状团簇端口数.

4) InAs 双壁管状团簇的分子通式为 $\text{In}_{(3pk+4p)/2}\text{As}_{(3pk+4p)/2}$ ($p = 6, 8, 10, k = 3-11$).

表 1 $[p, k]@[2p, k + 2]$ 型团簇的几何结构特征

k	奇数	偶数	
F	$3pk + 4p$		
E	$9pk/2 + 8p$	$9pk/2 + 15p/2$	
V	h	$3pk/2$	$3pk/2 + p/2$
	l	$4p$	$3p$
	s	2	
$F + V - E = 2$			

k 为原子层数, F 为顶点数, E 为棱边数, V 为多边形数.

3.2 InAs 双壁管状团簇及纳米管的管径系数

为深入研究 InAs 双壁管状团簇及纳米管的几何构型随尺寸的变化规律,本文通过定量分析,得到双壁管状团簇管径系数 λ 与管径 d_t 及纳米管参数 (m, n) 的关系为

$$d_t = \lambda(m^2 + mn + n^2)^{1/2}. \quad (1)$$

表 2 列出了管状团簇和与之对应的纳米管随原子层数增长,管径系数 λ 的变化情况(均为模拟

测算值) 从表中可以看出, 管径系数整体上是定值, 但在理论计算过程中, 也有些细微的波动. 随着原子个数的增多、管径的增大, 管径系数 λ 逐渐降低, 在纳米管时趋于 0.148. 因此, 选取 $\lambda = 0.148$ 为管径系数, 由此可得 InAs 纳米管的管径公式

$$d_t = 0.148(m^2 + mn + n^2)^{1/2}. \quad (2)$$

(2) 式表明 InAs 双壁管状团簇及纳米管的管径公式与碳纳米管 [23] 有相同的规律; 另外, 由表 2 可知: 管径系数逐渐降低并形成纳米管时趋于 0.148 的原

因是随着团簇中原子数的增加, 团簇的结构越致密, 平均键长变短.

3.3 InAs 管状团簇的稳定性和电子结构

3.3.1 InAs 管状团簇的稳定性随尺寸的变化

为研究管状团簇的长度和管径对其相对稳定性的影响, 本文计算了各团簇的平均结合能, 具体计算如下:

$$E_{[p,k]@[2p,k+2]} = \frac{\left(\frac{3pk}{2} + 2p\right)E_{\text{In}} + \left(\frac{3pk}{2} + 2p\right)E_{\text{As}} - E(\text{In}_{(3pk+4p)/2}\text{As}_{(3pk+4p)/2})}{3pk + 4p}, \quad (3)$$

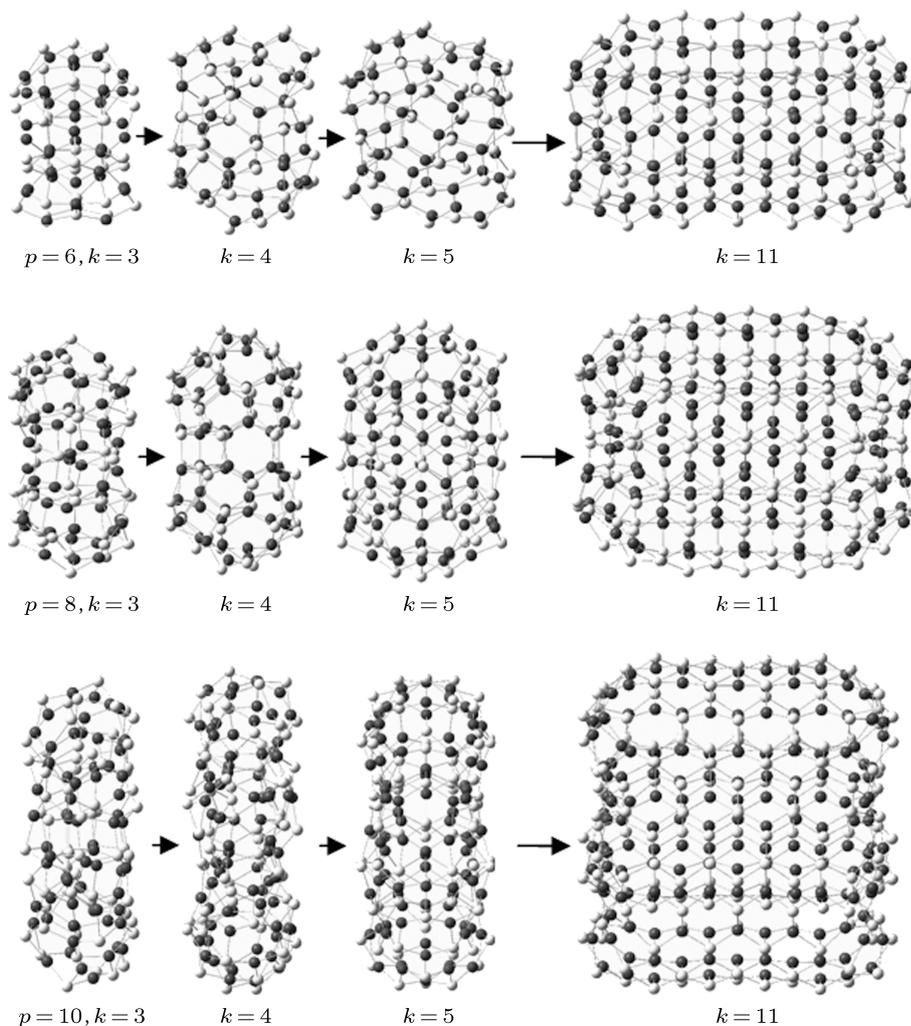


图 1 $[p, k]@[2p, k+2]$ 型管状团簇生长模式图

其中 $p = 6, 8$ 和 $10, k = 3, 4, \dots, 11$; $E_{\text{In}}, E_{\text{As}}$ 和 $E(\text{In}_{(3pk+4p)/2}\text{As}_{(3pk+4p)/2})$ 分别表示 In 原子、As 原子和 InAs 双壁管状团簇的能量, 图 2 描述了 $[p, k]@[2p, k+2]$ 型管状团簇的平均结合能随原子层数变化的规律, 可得以下结论:

$$1) [6, k]@[12, k+2], [8, k]@[16, k+2]$$

和 $[10, k]@[20, k+2]$ 型管状团簇的平均结合能的变化幅度为 0.1 eV 左右, 说明管状团簇在生长过程中连贯性较好, 平均结合能波动不大.

$$2) E_{[6,k]@[12,k+2]} > E_{[8,k]@[16,k+2]} > E_{[10,k]@[20,k+2]}$$

($k = 3-11$), 说明 $[6, k]@[12, k+2]$ 型团簇结合能力强, 结构相对稳定, 随着管径增大, 稳定性有所降低.

3) 三条变化曲线呈现锯齿或阶梯状, 说明奇数层团簇与偶数层团簇的结构稳定性不一样, 在奇数层时, 有明显的幻数特性, 在 $k = 11$ 时, 每种团簇的结合能趋于稳定而且相对较大, 表明此时的团簇构型较稳定.

表 2 InAs 管状团簇及纳米管的管径系数 λ

k	$[6, k]@[12, k+2]$		$[8, k]@[16, k+2]$		$[10, k]@[20, k+2]$	
	$[6, k]$	$[12, k+2]$	$[8, k]$	$[16, k+2]$	$[10, k]$	$[20, k+2]$
3	0.156	0.156	0.156	0.154	0.153	0.151
4	0.154	0.155	0.154	0.152	0.153	0.152
5	0.154	0.155	0.156	0.151	0.156	0.152
6	0.153	0.152	0.156	0.153	0.152	0.151
7	0.155	0.153	0.155	0.152	0.152	0.150
8	0.153	0.151	0.153	0.151	0.150	0.154
9	0.152	0.152	0.151	0.153	0.151	0.149
10	0.151	0.150	0.152	0.151	0.150	0.150
11	0.151	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150
nanotube	0.148	0.148	0.148	0.148	0.148	0.148

nanotube 代表与管状团簇对应的纳米管.

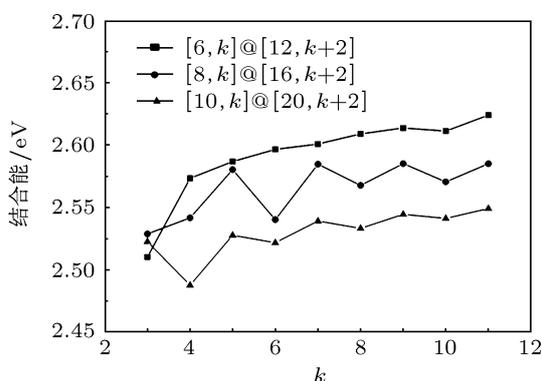


图 2 $[p, k]@[2p, k+2]$ 型管状团簇的平均结合能随原子层数变化规律

3.3.2 InAs 双壁管状团簇的电子特性

本文对 InAs 双壁管状团簇的能隙 (E_g)、费米

能级 (E_F) 以及前线轨道附近的能级进行了理论计算. 将 E_g 和 E_F 定义如下:

$$E_g = \text{LUMO} - \text{HOMO}, \quad (4)$$

$$E_F = \text{HOMO} + (\text{LUMO} - \text{HOMO})/2, \quad (5)$$

其中 HOMO 表示最高占据轨道的能级对应的能量值, LUMO 为最低未占据轨道的能级对应的能量值. 图 3 给出 $[6, k]@[12, k+2]$, $[8, k]@[16, k+2]$ 和 $[10, k]@[20, k+2]$ 型管状团簇能隙、费米能级以及前线轨道附近能级 ($H-5, \dots, H-1$ HOMO, LUMO, $L+1, \dots, L+5$) 随团簇原子层数变化的规律. 可以看出, 所有类型的管状团簇都表现出较大的能隙, 且费米能级在 -5.5 eV 附近变动, 能隙在 $1.0 \text{ eV}-2.1 \text{ eV}$ 范围内变动. 三类管状团簇都具

有较大的能隙, 表明它们都具有半导体特性. 总之, 能得到稳定管状团簇的原因在于其对应的团簇具有较大的结合能和能隙.

为了解释 InAs 双壁管状团簇的微观生长机理, 本文计算了 InAs 双壁管状团簇 HOMO 和 LUMO 的分子轨道电子密度分布, 图 4 列举了 $[6, 11]@ [12, 13]$, $[8, 11]@ [16, 13]$ 和 $[10, 11]@ [20, 13]$ 型管状团簇的 HOMO (4(a), (c), (e)), LUMO (图 4(b), (d), (f)) 图. 计算结果表明管状团簇的 HOMO 和 LUMO 主要来自 As 原子 4p 轨道以及 In 原子 5p 轨道的贡献, As 原子 p 轨道与 In 原子 p 轨道形成 σ 键. 图中 $[6, 11]@ [12, 13]$ 型管状团簇的 HOMO 布局在团簇的中央 (图 4(a)), 而 LUMO 则对称的分布在两个端口 (图 4(b)); $[8, 11]@ [16, 13]$ 型管状团簇的 HOMO 仍然在外管壁的中央 (图 4(c)), 但 LUMO 已经由端口略微移动到内管壁上 (图 4(d)), 随着管径增大, 在 $[10, 11]@ [20, 13]$ 型管状团簇中, HOMO 遍布整个外管壁 (图 4(e)), 而 LUMO 占据内管壁 (图 4(f)). 通过 HOMO, LUMO 图分析, 本文得出以下结论:

1) 由于 HOMO, LUMO 代表分子成键和化学活性, 对于所有类型的团簇而言, HOMO 在中间对称分布, 说明中间的结构较为稳定, 化学活性弱,

LUMO 则对称的分布在两端, 这样的电子密度分布意味着管状团簇的两端化学活性非常强, 特别有利于管状团簇向两头不断生长;

2) 随着管径的增大, 内腔空间增大, 管状团簇的稳定性有所下降, $[6, k]@ [12, k + 2]$ 型管状团簇在本文所研究的三种团簇中稳定性最高, 这也证明了 3.3.1 中 2) 的结论.

上述结论揭示了一维管状团簇的生长机理, 同时也能近似的解释为什么实验上前人能合成诸如 InAs 纳米管及纳米线^[24] 等一维纳米材料. 事实上, 这也是价键优选法^[25] 的体现.

为讨论管状团簇的成键特性, 本文对团簇进行了电荷的 Mulliken 布居分析. 在原子相互作用形成管状团簇的过程中, As 原子和 In 原子之间发生了电荷转移, 使得 As 原子得到电子, 显电负性. 表 3 列出了 $[p, k]@ [2p, k + 2]$ 型管状团簇中原子的平均电荷, 三类管状团簇的平均电荷随着尺寸的增加呈先增大后减小最终趋于相应纳米管的平均电荷, 分别为 0.477, 0.456 和 0.457. 我们知道电荷转移越多, 则体系的离子特性也将越强. 此结果可以说明本文研究的管状团簇主要以共价键结合, 其中也含有离子特性. 这三类管状团簇的平均电荷随原子层数 (k 值) 起伏变化, 这也说明, 团簇的对称性与团簇的成键特性有关.

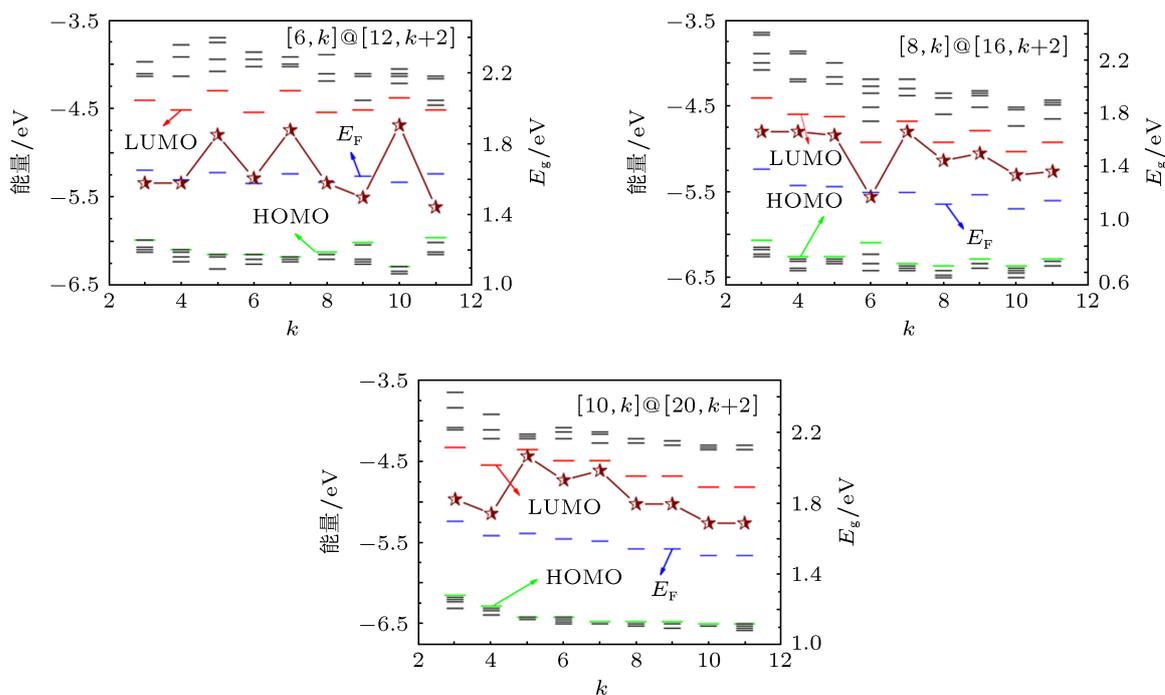


图3 $[p, k]@ [2p, k + 2]$ 型管状团簇能隙 (E_g), 费米能级 (E_F) 及其附近能级 ($L + 5, \dots, L + 1, \text{LUMO}, \text{HOMO}, H - 1, \dots, H + 5$) 随团簇原子层数的变化

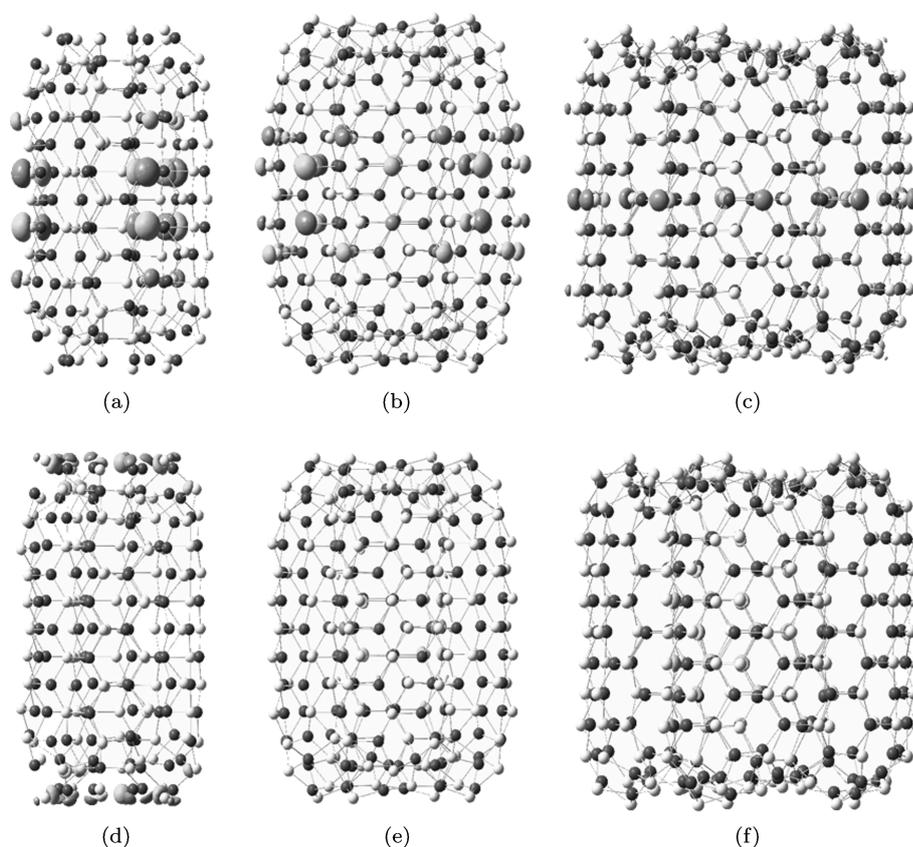


图4 [6, 11]@[8, 13] 型管状团簇 HOMO (a), LUMO (b); [8, 11]@[16, 13] 型管状团簇 HOMO (c), LUMO (d); [10, 11]@[20, 13] 型管状团簇 HOMO (e), LUMO (f)

3.4 InAs 双壁纳米管的结构

由图 2 可知, 在 $k = 11$ 时, 每种团簇的结合能趋于稳定而且相对较大, 表明此时的团簇构型较稳定. 故以此构型为重复单元进行周期性边界条件 (PBC) 计算, 得到几何结构稳定的 InAs 双壁纳米管. 图 5 给出了三类 $(m, n)@(2m, 2n)$ 型双壁 InAs 纳米管的稳定构型. 可以看出, 无论是在外壁还是内壁上, 都是以 In 原子与 As 原子交错排列的六元环为生长基元.

表 4 给出了三种 InAs 双壁管状团簇和与之对应的双壁纳米管几何结构参数, 分别为 In—As 键长 \bar{R} 和分布在相邻两层及三层原子间的 As—In—As 键角 θ_1, θ_2 . 其中值得指出的是, 优化结果中, 纳米管整体上保持了原有团簇的几何结构, 经三组参数对比发现, 随着团簇尺寸增加、管径变大, 键长有细微变化, 纳米管的键长较管状团簇的键长短一些, 这说明其键长的结构特性趋于晶体结构. 计算结果与文献 [18, 26—28] 中键长的取值

一致.

表 3 $[p, k]@[2p, k + 2]$ 型管状团簇中原子的平均电荷

k	$p = 6$	$p = 8$	$p = 10$
3	0.511	0.450	0.459
4	0.455	0.484	0.471
5	0.508	0.501	0.453
6	0.520	0.452	0.452
7	0.502	0.474	0.458
8	0.464	0.457	0.460
9	0.506	0.479	0.460
10	0.511	0.455	0.453
11	0.463	0.473	0.460
nanotube	0.477	0.456	0.457

nanotube 代表与管状团簇对应的纳米管.

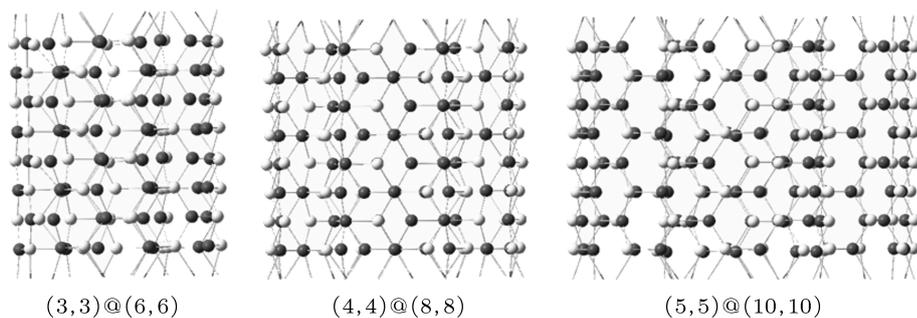


图5 $(m, n)@(2m, 2n)$ 双壁纳米管的稳定构型

表4 InAs 双壁管状团簇和与之对应的纳米管的几何结构参数

构型	\bar{R}/nm	$\bar{\theta}_1/(\text{^\circ})$	$\bar{\theta}_2/(\text{^\circ})$
[6, 11]@[12, 13]	0.279	112	108
(3, 3)@(6, 6)	0.277	112	110
[8, 11]@[16, 13]	0.275	115	111
(4, 4)@(8, 8)	0.274	115	110
[10, 11]@[20, 13]	0.273	111	110
(5, 5)@(10, 10)	0.273	114	109
文献 [18, 26—28]	0.278—0.309	—	—

3.5 InAs 双壁纳米管的电子特性

3.5.1 InAs 双壁纳米管的结合能

InAs 双壁纳米管的平均结合能公式:

$$E_{(m,n)@(2m,2n)} = \frac{3mkE_{\text{In}} + 3mkE_{\text{As}} - E(\text{InAsNTs})}{6mk}, \quad (6)$$

其中 $m = 3, 4$ 和 5 ; $k = 4$ 为单位原胞的层数; InAsNTs 表示 InAs 纳米管. 通过计算得到三类 $(m, n)@(2m, 2n)$ 型纳米管的平均结合能 (如图 6). 结果表明双壁 InAs 纳米管的平均结合能较相应管状团簇的要略大一些, 说明在实验上有可能合成 InAs 双壁纳米管; (3, 3)@(6, 6) 型纳米管的结合能比 (4, 4)@(8, 8) 和 (5, 5)@(10, 10) 型纳米管的结合能稍大, 表明 (3, 3)@(6, 6) 型纳米管在这三类纳米管中最稳定, 这与图 4 中 LUMO 的变化情况一致, 同时也阐明实验制备 InAs 纳米管, 需采用 Stranski-Krastanow(SK) 生长模式^[29,30] 的原因.

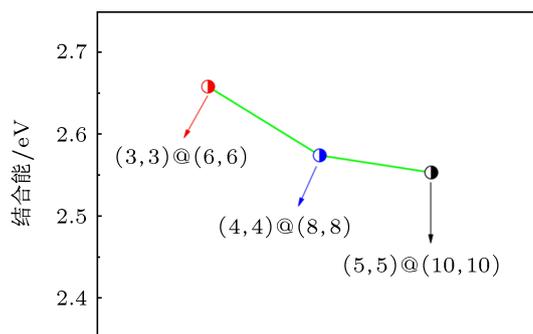


图6 $(m, n)@(2m, 2n)$ 纳米管的平均结合能

3.5.2 双壁 InAs 纳米管的态密度和能带结构

为进一步分析三类双壁 InAs 纳米管的表面结构特性, 本文研究三类纳米管的总态密度 (TDOS) 和分态密度 (PDOS). 图 7 是三类纳米管的态密度图, 其中取相对单位标定图谱的峰值. 通过分析态密度图谱得出以下结论:

1) 三种纳米管在能量为 $-13 \text{ eV} \sim -10 \text{ eV}$ 的低能区域, 主要是由电负性较大的 As 原子 s 轨道参与成键^[31], 其中 As 原子 p 轨道和 In 原子 s 轨道、p 轨道都对成键有贡献, 这三类轨道的态密度跨度大, 起伏平缓, 表现出较强的离域性, 有利于成键.

2) 在费米能级附近的高能区域, 是由电负性较大的 As 原子 p 轨道和 In 原子 p 轨道发生态密度谱的耦合共振, 这是成键的标志, 其中态密度跨度大, 起伏平缓, 表现出较强离域性的 As 原子 s 轨道和 In 原子 s 轨道对成键^[32,33] 也有贡献.

3) (3, 3)@(6, 6) 型纳米管在费米能级附近的态密度波谱间隙最宽, 说明结构稳定性最好, 而 (4, 4)@(8, 8) 和 (5, 5)@(10, 10) 型纳米管的费米能级向 HOMO 移动, 间隙变窄, 稳定性有所下降. 这与上述关于管状团簇的 HOMO 和 LUMO 的分

析结论一致。

4) 费米能级处的 TDOS 主要来自于 HOMO 的贡献 [34], 且 As 原子 p 轨道对价带电子态有贡献, In 原子 p 轨道对导带电子态有贡献 [35]. TDOS 在费米能级附近为零, 表现出较宽带隙, 说明此三类纳米管结构稳定, 呈现半导体特性。

在相同的理论计算水平上对纳米管电子能带结构进行计算. 图 8 给出了费米能级附近的能带结构, 虚线代表费米能级 E_F . 图中三种纳米管的能带都具有明显的带隙宽度且带隙宽度依次为 1.087 eV, 0.988 eV 和 0.843 eV, 表明这些双壁纳米管都具有半导体特性。

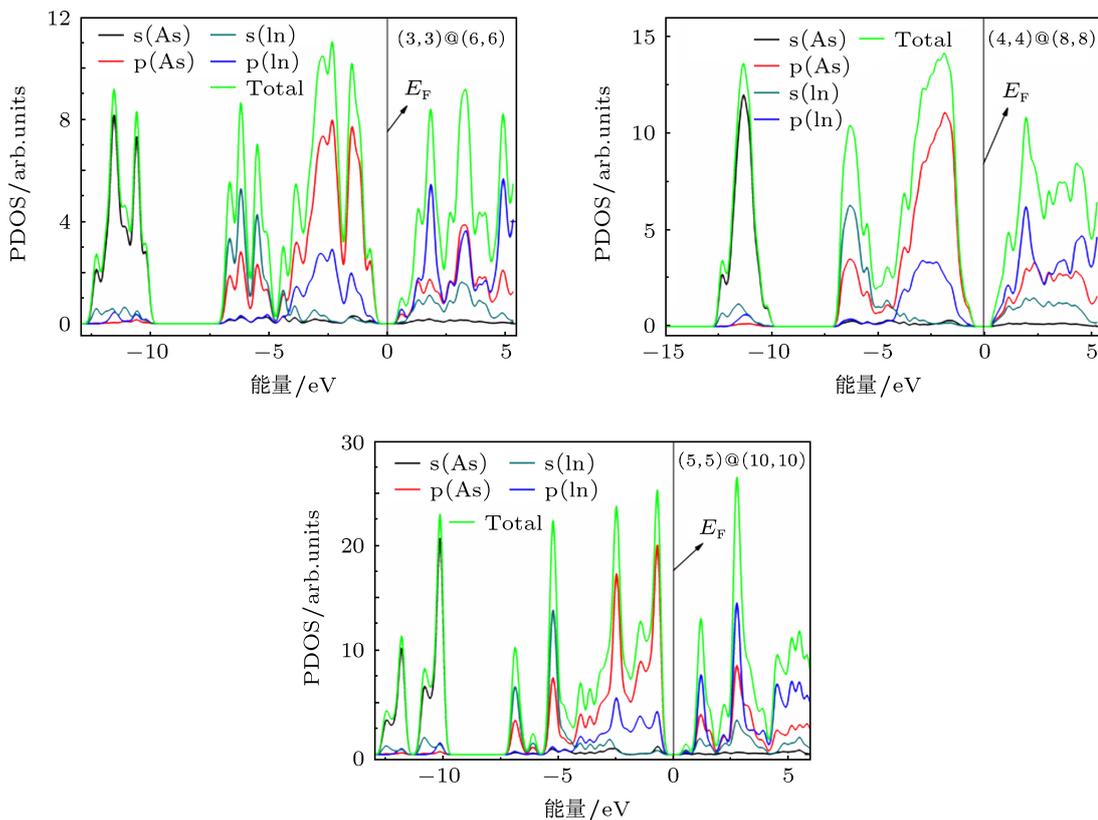


图 7 $(m, n)@(2m, 2n)$ 型纳米管的态密度图

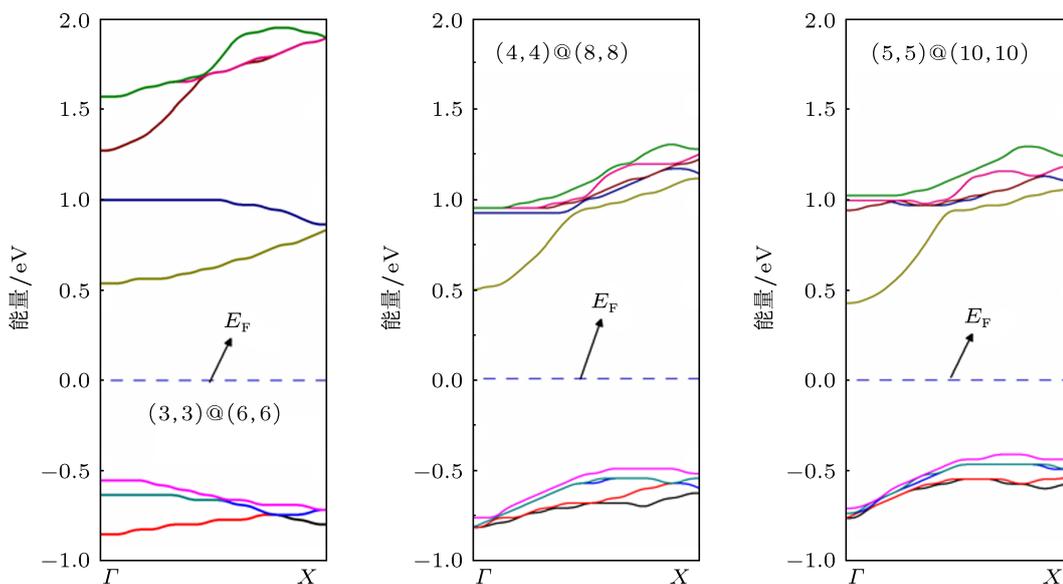


图 8 $(m, n)@(2m, 2n)$ 型纳米管的能带结构

4 结论

本文对 InAs 双壁管状团簇和双壁 InAs 纳米管的几何结构及稳定性, 电子特性, 如结合能、Mulliken 电荷布居、HOMO-LUMO 能隙、态密度和能带结构进行了分析讨论. 主要结论如下: 1) 得到了 $[p, k]@[2p, k + 2]$ 管状团簇的分子通式为 $\text{In}_{(3pk+4p)/2}\text{As}_{(3pk+4p)/2}$, 其管壁的结构由六元环组成, 且在奇数层和偶数层时分别呈现 $C_{ph/2}$ 和 $C_{p/2}$ 对称性, 得到了 InAs 管状团簇和纳米管的管径系数 $\lambda = 0.148$ 和管径公

式 $d_t = 0.148(m^2 + mn + n^2)^{1/2}$. 2) 研究表明管状团簇的 HOMO, LUMO 的电子分布特征有利于管状结构的形成, 同时也解释了实验上合成一维纳米结构的微观机理. 在本文所研究的三类 InAs 双壁管状团簇及相应的双壁 InAs 纳米管中, 对结构、电子特性、结合能和态密度的分析均表明: $[6, k]@[12, k + 2]$ 型管状团簇和与之对应的 $(3, 3)@(6, 6)$ 型纳米管稳定性最高. 3) 双壁 InAs 纳米管具有与管状团簇类似的结构, 其电子特性都表现出半导体特征.

- [1] Ajayan P M, Zhou O Z 2001 *Carbon Nanotubes* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) p391
- [2] Guo L J, Zheng X H, Liu C S, Zeng Z 2010 arXiv: 1007.1495v1 [cond-mat.mes-hall]
- [3] Seeger T, Redlich P K, Rühle M 2000 *Adv. Mater.* **12** 279
- [4] Li Y, Xie S, Wei B, Lian G, Zhou W, Tang D, Zou X, Liu Z, Wang G 2001 *Solid State Commun.* **119** 51
- [5] Li Y B, Xie S S, Zou X P, Tang D S, Liu Z Q, Zhou W Y, Wang G 2001 *J. Cryst. Growth* **223** 125
- [6] Zhang X J, Zhao M W, He T, Li W F, Lin X H, Wang Z H, Xi Z X, Liu X D, Xia Y Y 2008 *Solid State Commun.* **147** 165
- [7] Yang J H, Gong J, Fan H G, Yang L L, Zhang Y J, Zseb K O, Chen G 2004 *Chem. Res. Chin. Uni.* **20** 747
- [8] Xu Z, Golberg D, Bando Y 2009 *Chem. Phys. Lett.* **480** 110
- [9] Wang J L, Gu Y L, Zhang G W, Zhang Z H 2010 *J. Nanomater.* **2010** 6
- [10] Yoshioka M, Takahashi N, Nakamura T 2004 *Mater. Chem. Phys.* **86** 74
- [11] Chen G X, Zhang Y, Wang D D, Zhang J M 2010 *J. Mol. Struct.* **956** 77
- [12] Louail L, Maouche D, Hachemi A 2006 *Mater. Lett.* **60** 3269
- [13] Bolshakova I, Kost Y, Makido O, Shurygin F 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 2254
- [14] Wernersson L E, Lind E, Lembke J, Martinsson B, Seifert W 2005 *J. Cryst. Growth* **280** 81
- [15] Mohan P, Motohisa J, Fukui T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 013110
- [16] Costales A, Kandalam A K, Franco R, Pandey R 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1940
- [17] Costales A, Pandey R 2002 *Chem. Phys. Lett.* **362** 210
- [18] Liu Z F, Zhu H, Chen H, Liu L 2011 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **27** 2079 (in Chinese) [刘志峰, 祝恒江, 陈杭, 刘立仁 2011 物理化学学报 **27** 2079]
- [19] Mildred S, Avouris D P 2001 *Carbon Nanotubes* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) p1
- [20] Mildred S, Dresselhaus, Endo M 2001 *Carbon Nanotubes* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) p11
- [21] Dai H J 2001 *Carbon Nanotubes* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) p29
- [22] Wei J Q, Zhang X F, Wang K L 2006 *Carbon Nanotube Macrostructures* (1st Ed.) (Beijing: Tsinghua University press) p4 (in Chinese) [韦进全, 张先锋, 王昆林 2006 碳纳米管宏观体 (第一版) (北京: 清华大学出版社) 第 4 页]
- [23] Riichiro S, Kataura H 2001 *Carbon Nanotubes* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) p213
- [24] Tomioka K, Mohan P, Noborisaka 2007 *J. Cryst. Growth* **298** 644
- [25] Xu Y G, Ji D, Shen X Y, Wang X L, Li J M 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 1757
- [26] Costales A, Kandalam A K, Franco R, Pandey R 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1709
- [27] Costales A, Pandey R 2002 *Chem. Phys. Lett.* **362** 210
- [28] Aurora C, Anil K K, Ruth F, Ravindra P 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1940
- [29] Mohan P, Motohisa J, Fukui T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 133105
- [30] Bjork M T, Ohlsson B J, Sass T, Peersson A I, Thelander C, Magnusson M H, Deppert K, Wallenberg L R, Samuelson L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1058
- [31] Liu J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6466 (in Chinese) [刘建军 2010 物理学报 **59** 6466]
- [32] Zhang S L, Zhang Y H, Huang S P, Liu H, Tian H P 2010 *Chem. Phys. Lett.* **498** 172
- [33] Zhang L L, Han P D, Zhang C L, Dong M H, Yang Y Q, Gu X Y 2011 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **27** 1609 (in Chinese) [张莉莉, 韩培德, 张彩丽, 董明慧, 杨艳青, 古向阳 2011 物理化学学报 **27** 1069]
- [34] Chen G D, Wang L D, Zhang J Q, Cao D C, An B, Ding F C, Liang J K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7164 (in Chinese) [陈国栋, 王六定, 张教强, 曹得财, 安博, 丁富才, 梁锦奎 2008 物理学报 **57** 7164]
- [35] Sun W F, Zhao L C 2011 *Physica E* **43** 1099

Structures, stabilities and electronic properties of InAs double-walled tubelike clusters and nanotubes*

Wu Peng¹⁾ Liu Li-Ren¹⁾ Zhu Heng-Jiang^{1)†} Zou Yan-Bo¹⁾ Liu Zhi-Feng²⁾

1) (School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumuchi 830054, China)

2) (Condensed Matter Physics Research Institute, College of Physics, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

(Received 1 July 2012; revised manuscript received 10 July 2012)

Abstract

The structure evolutions and electronic properties of InAs Double-Walled tubelike clusters and nanotubes are studied by first-principles theory. Tubelike clusters, $\text{In}_{(3pk+4p)/2}\text{As}_{(3pk+4p)/2}$ ($p = 6, 8, 10, k = 3-11$), and the counterpart nanotubes, $(m, n)@(2m, 2n)$ ($m = n = 3, 4, 5$), are analyzed. All geometric structures of clusters and nanotubes are optimized by using density functional theory with generalized gradient approximation, and they obey the Euler formula. The tube diameter formula is obtained. Size-dependent properties of clusters and nanotubes, such as binding energy, HOMO-LUMO gaps, density of state and energy band structures are calculated and discussed. The results show that both $[6, k]@[12, k + 2]$ and $(3, 3)@(6, 6)$ possess relatively high stabilities in the corresponding systems. They also explain why the long and stable tublike clusters can be successfully obtained, and why InAs nanotubes can be synthesized experimentally. All of the double-walled tubelike clusters and nanotubes possess the characteristics of semiconductor.

Keywords: double-walled tubelike cluster, double-walled nanotube, tube-diameter formula, density of state

PACS: 31.15.ae, 78.55.Et, 36.40.-c, 78.67.Ch

* Project supported by the Key Subject of Theoretical Physics of Xinjiang Uygur Autonomous Region (The graduate innovation Fund: LL-WLY201105), Innovation Fund for the Graduate Students of Xinjiang Normal University (Grant No. 20121217), the Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region, China (Grant No. 2010211A21), and the Fund of the Education Department of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China (Grant No. XJEDU2009127).

† E-mail: zhj@xjnu.edu.cn