

β - 碳化硅/碳纳米管核壳结构的第一性原理研究*

邹小翠 吴木生 刘刚 欧阳楚英 徐波†

(江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

(2012年10月9日收到; 2013年1月17日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 β - 碳化硅/(15, 0) 碳纳米管和 β - 碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构的电子结构特性. 结果表明, 两种核壳异质结构都呈现出金属性, 它们的金属性主要是由碳纳米管和碳化硅纳米线表面的原子所贡献的. 碳化硅纳米线表面呈现的金属性由其结构本身决定, 而对于金属性的 (15, 0) 和半导体性的 (16, 0) 碳纳米管在填充碳化硅纳米线之后都表现出金属性, 主要是由于碳纳米管和碳化硅纳米线之间的电荷转移导致的, 而并不是由于碳纳米管形变造成的.

关键词: 核壳结构, 电子结构, 第一性原理

PACS: 71.15.Mb, 73.22.-f

DOI: 10.7498/aps.62.107101

1 引言

碳纳米管 (CNT) 自 1991 年被 Iijima 发现以来^[1], 以它特有的力学^[2]、电学^[3]、和化学性质^[4]在许多领域具有广阔的应用前景, 已成为化学、物理及材料科学等领域的研究热点, 引起了人们对一维管状结构研究的热潮^[5]. 由于碳纳米管是具有中空结构的一维纳米材料, 可作为制备新型一维纳米材料的模板, 如利用碳纳米管的毛细现象可以将某些元素填充碳纳米管内, 制备具有特殊性质 (如磁性、超导电性等) 的一维纳米量子线^[6]. 在碳纳米管中填充各种材料 (如银、镍、钴、铈、锆、硫、硒等) 也得到了广泛的研究.

碳化硅 (SiC) 具有独特的物理性质和电子学特性, 现已成为极具潜力的第三代宽禁带半导体材料. 碳化硅是由电负性相差较大的两种 IV 族元素组成, 具有较强极性的共价键, 所以物理性质非常稳定. 碳化硅具有宽带隙、高临界击穿电场、高热导率、高载流子饱和漂移速度等优点, 在高温、高频、高压、高功率和抗辐射电子器件等方面具有重要应用^[7]. 若将碳纳米管和碳化硅纳米线结合, 形成一

维的核壳结构, 即所谓的纳米同轴电缆, 那么可能提高所获得材料的物理 (力学和电学) 性质, 并使得这种新的材料在纳米科技中具有重要应用, 例如可作为多终端纳米电子器件或发光二极管. 核壳结构的物理和化学性质依赖于他们的微结构, 包括核的结构、壳的结构以及界面的结构. 其中界面结构在很大程度上决定了核壳结构与独立的核或壳的性质的不同. 例如, 当金属铯被碳纳米管包裹形成异质结之后, 碳纳米管的限域使铯结晶后的晶体结构发生了改变, 并最终导致了熔点的降低.^[8] 近来, Bechelany 等^[9]已经从实验上成功合成了碳纳米管包覆的碳化硅纳米线的核壳结构, 这使得研究 β - 碳化硅/碳纳米管 (β -SiC/CNT) 同轴电缆的异质结构成为可能. 更为有趣的是, 他们发现在有碳纳米管包覆的碳化硅纳米线表面的原子的迁移率比没有碳纳米管包覆的情况要高, 但对于其原因, 目前还不是非常清楚, 相关的实验工作仍在进行中. 另一方面, 对于 β - 碳化硅/碳纳米管核壳结构的理论研究, 至今还未见有报道.

因此, 本文利用第一性原理方法研究了 β - 碳化硅/碳纳米管核壳结构的电子结构性质. 研究结果

* 国家自然科学基金 (批准号: 10904054)、江西省自然科学基金 (批准号: 2009GQW008, 2010GZW0028) 和江西师范大学青年英才培育资助计划资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn

表明,无论是金属性的 (15, 0) 碳纳米管还是用半导体性的 (16, 0) 碳纳米管包覆碳化硅纳米线,体系都呈现出金属性. β -碳化硅/碳纳米管核壳结构的金属性主要来源于碳纳米管和碳化硅纳米线表面的金属性. 碳化硅纳米线表面的金属性由其结构决定,而碳纳米管的金属性是由于碳纳米管和碳化硅纳米线之间的电荷转移所导致.

2 计算模型和方法

本文所有计算工作都是采用 VASP^[10] (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件包完成的,原子实和价电子之间的相互作用采用投影缀加平面波 (projector augmented-wave) 赝势来描述^[11],计算中,电子交换关联函数的处理采用 Perdew 和 Wang 提出的 PW91^[12] 广义梯度近似 (GGA). 对简约布里渊区 K 点的取样,采用 Monkhost-Pack^[13] 方法来选取. 计算过程中对原子结构进行完全弛豫,使得作用于每个原子的受力小于 0.05 eV/Å.

计算采用 $a \times a \times c$ 的正交元胞模型. 首先,在 x 和 y 方向选取适当的 a 值使得相邻元胞中原子间最小距离大于 10 Å,以此保证 β -碳化硅/碳纳米管核壳结构的镜像相互作用可以忽略不计. 其次,在 z 方向选取 c 值为 4.260 Å. 因为实验上得到的 β -碳化硅/碳纳米管核壳结构中碳化硅纳米线为立方相结构 (即 β -SiC),因此计算采用了立方相结构. 此外,由于 $(n, 0)$ 碳纳米管的周期为 4.260 Å,碳化硅纳米线沿 [001] 方向的周期为 4.358 Å,两者的周期并不完全匹配. 因此,为了简化计算模型,我们先将碳化硅纳米线沿 [001] 方向的周期压缩至 4.260 Å,然后再将其放入碳纳米管中,使得元胞 z 方向的周期为 4.260 Å. 本文选取金属性的 (15, 0) 和半导体性的 (16, 0) 两种碳纳米管作为研究对象. 内部包覆相同的碳化硅纳米线. 其中 β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管核壳结构元胞由 76 个碳原子和 21 个硅原子构成, β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构元胞由 80 个碳原子和 21 个硅原子构成.

3 结果及讨论

图 1 为碳纳米管包覆沿立方碳化硅 [001] 方向的纳米线优化后的原子结构示意图. 在优化之前,碳化硅纳米线中 Si—C 键长范围为 1.800—1.890 Å,直径为 9.733 Å, (15, 0) 碳纳米管的直径为 11.765 Å,

(16, 0) 碳纳米管的直径为 12.526 Å. 优化之后,对于 β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管核壳结构,碳化硅纳米线的 Si—C 键长范围变为 1.775—1.883 Å,直径变为 8.904 Å,碳纳米管平均直径变为 13.088 Å,其中碳纳米管的平均直径定义为最长的直径和最短的直径之和的一半. 对于 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构,碳化硅纳米线的 Si—C 键长范围变为 1.761—1.896 Å,直径为 9.025 Å,碳纳米管平均直径为 13.676 Å. 由此可见,在优化之后碳纳米管向外膨胀,碳化硅轻微向内收缩. 这主要是由于碳纳米管与碳化硅表面的原子有较强的相互作用,而初始的结构中,碳纳米管和碳化硅纳米线的表面原子 (主要是硅原子) 之间的键长相对较短,为了形成合适的键长,碳纳米管向外膨胀,碳化硅纳米线向内收缩. 然而,由于 β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管和 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构中的碳化硅纳米线是相同的,而 (15, 0) 碳纳米管的直径比 (16, 0) 碳纳米管的直径要小,因此 β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管核壳结构中的碳纳米管向外膨胀的程度要比 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构中的碳纳米管大, β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管核壳结构中的碳化硅向内收缩的程度要比 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核

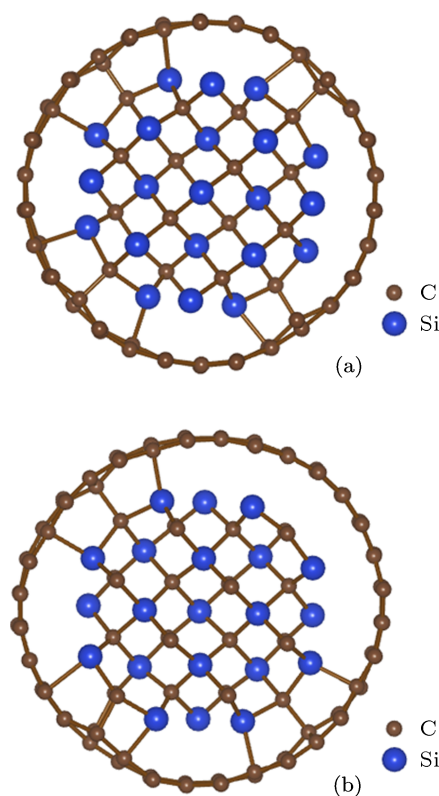


图 1 β -碳化硅/碳纳米管核壳结构的原子示意图. 硅原子和碳原子分别用大球和小球表示; (a) β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管; (b) β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管

壳结构中的碳化硅大. 另外, 我们还发现碳纳米管包覆碳化硅纳米线之后会发生一定的形变, 并不是

完美的圆形截面, 这主要是由于碳化硅纳米线是非圆形构型所造成的.

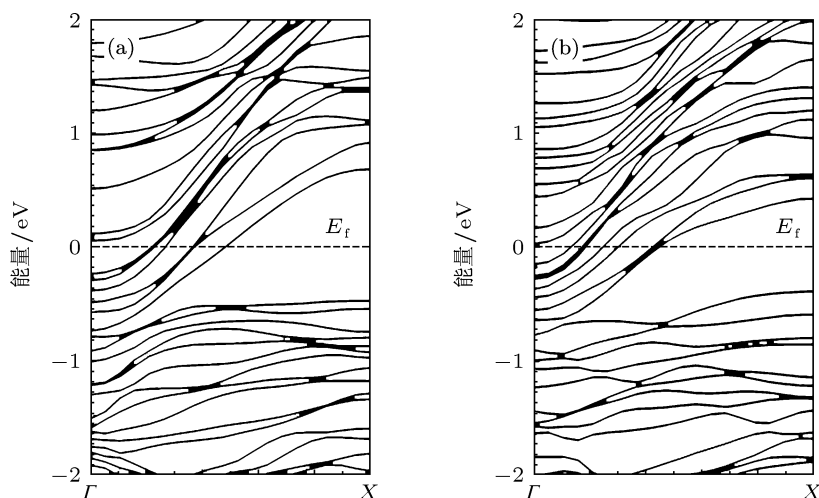


图2 β -碳化硅/碳纳米管核壳结构的能带结构 (a) β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管; (b) β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管

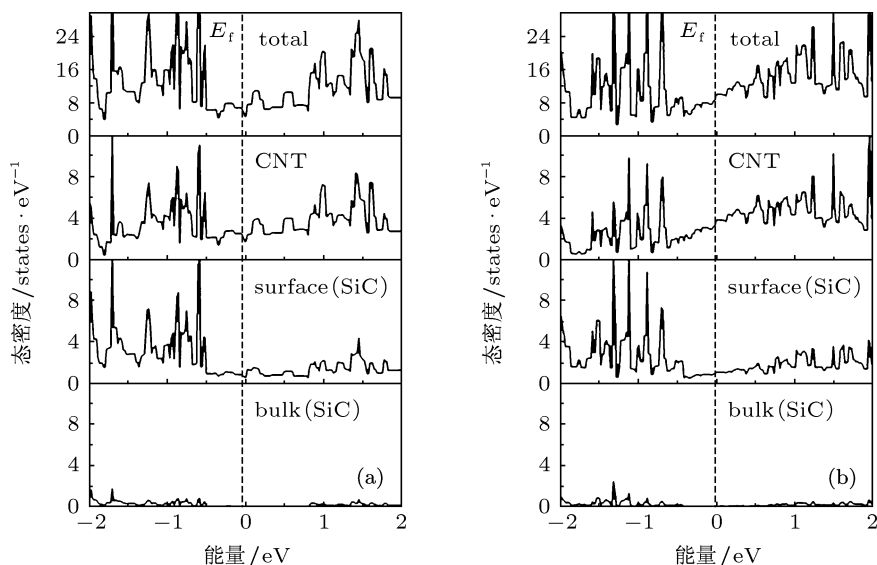


图3 β -碳化硅/碳纳米管核壳结构的电子态密度图 图中零点为费米能级, surface 定义为碳化硅纳米线最外面的两个原子层, bulk 定义为碳化硅内部的两个原子层; (a) β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管; (b) β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管

计算得到的 β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管和 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构的能带结构如图2所示. 从能带结构上可以明显地看出, 两种结构都表现出金属性的特征. 为了进一步分析两种核壳结构金属性的来源, 我们计算了它们的电子态密度. 图3(a)和(b)分别为 β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管和 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构的电子态密度, 自上而下表示的是总态密度 (total) 和碳纳米管 (CNT)、碳化硅纳米线表面 (surface)、碳化硅纳米线体相 (bulk) 的电子态密度. 表面定义为纳米线

最外面的两个原子层, 体相定义为纳米线除去表面的内部结构. 从图3可以看出, β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管和 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构在费米能级附近的电子态密度几乎都是由碳纳米管和碳化硅纳米线表面原子贡献的, 而碳化硅体相原子几乎没有贡献. 具体地, 通过分析其分波态密度, 我们发现碳纳米管中碳原子的 p 轨道电子和碳化硅纳米线表面硅原子的 p 轨道电子对异质结的电导性有主要贡献. 因此, (15, 0) 和 (16, 0) 碳纳米管都表现为金属性, 碳化硅纳米线的表面同样也表现为

金属性, 而体相结构却保持了碳化硅晶体的原有的半导体特性. 实际上, 在自由空间中, 碳化硅纳米线也表现为金属性. 这主要是因为自由空间的碳化硅纳米线表面存在悬挂键, 这些悬挂键对其导电性有影响. 碳化硅纳米线在费米能级附近的电子态密度几乎都是由表面具有悬挂键的硅原子的 p 轨道和 s 轨道贡献的, 而碳化硅体相部分几乎没有贡献. 由此可见碳化硅纳米线呈现的金属性由其结构本身决定.

由于纳米线的嵌入, 无论是金属性的 (15, 0) 碳纳米管还是半导体性的 (16, 0) 碳纳米管都表现为金属性. 产生这一结果的原因可能有两个, 一是由于碳纳米管的自身结构发生了变化, 导致其电子结构不同; 二是由于碳纳米管和碳化硅纳米线之间存

在着电荷转移, 使得碳纳米管的电子结构特性发生变化. 考虑到由于碳纳米管包覆了碳化硅纳米线之后产生了结构形变, 因此我们单独计算了 (15, 0) 和 (16, 0) 碳纳米管形变后的能带结构, 如图 4 所示. 这一计算过程中, 我们将碳化硅纳米线直接移除, 然后保持纳米管形变后的结构不动. 从能带结构上可以看出, 形变后的 (15, 0) 和 (16, 0) 碳纳米管都表现出直接带隙半导体的特征, 价带顶和导带底均位于 Γ 点, 其中 (15, 0) 碳纳米管的禁带宽度为 0.36 eV, (16, 0) 碳纳米管禁带宽度为 0.50 eV. 金属性的 (15, 0) 碳纳米管, 形成核壳结构后表现为半导体性, 主要是由于形成核壳结构后, 碳纳米管结构发生变化, 由于应变的存在导致了 (15, 0) 碳纳米管从金属到半导体的转变^[14].

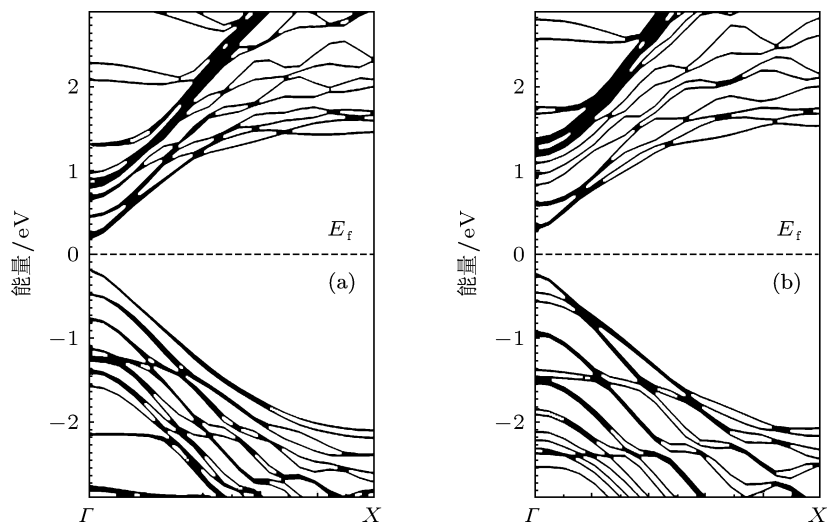


图 4 碳纳米管形变后的能带结构图 (a) (15, 0) 碳纳米管; (b) (16, 0) 碳纳米管

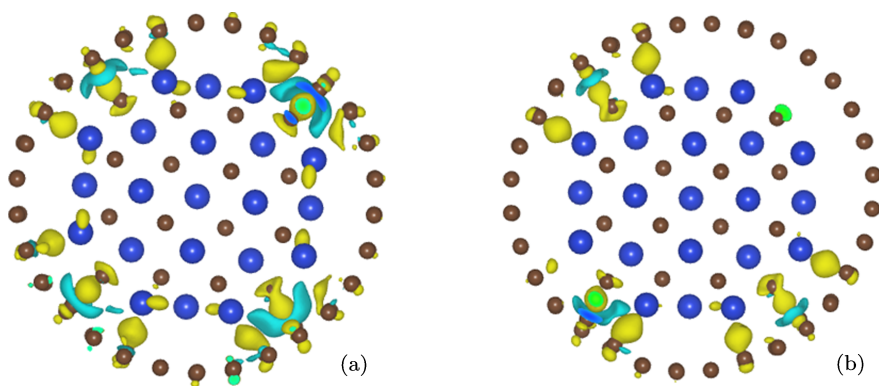


图 5 β -碳化硅/碳纳米管核壳结构的差分电荷密度图 (a) β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管; (b) β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管

从上面的结果我们可以知道, 碳纳米管结构的变化并不能使碳纳米管转变为金属性, 相反, 形变后的纳米管更趋向于具有半导体性. 因此, 为了揭示碳纳米管性质变化的真正原因, 我们计算了 β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管和 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构的差分电荷密度 (如图 5 所示), 以此来分析碳纳米管与碳化硅纳米线之间的电荷转移. 差分电荷密度的定义为 $\rho_d = \rho_{\text{total}} - \rho_{\text{SiC}} - \rho_{\text{CNT}}$, 其中 ρ_{total} 表示总的电荷密度, ρ_{SiC} 表示碳化硅纳米线的电荷密度, ρ_{CNT} 表示碳纳米管的电荷密度. 从图 5 中可以看出, 碳纳米管和碳化硅纳米管的界面处发生了明显的电荷转移, 在碳纳米管中, 与碳化硅纳米线成键的碳原子或多或少地都得到了电荷. 这一电荷转移只发生在异质结的界面处, 而碳化硅纳米线体相内的原子没有发生任何电荷转移. 综上所述, β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管和 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构中的碳纳米管表现为金属性是由于碳纳米管与碳化硅纳米线之间的电荷转移导致的.

最后, 我们研究了碳纳米管的包覆对碳化硅纳米线的电子结构性质的影响. 将 β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管和 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构中的碳化硅纳米线单独取出, 固定结构计算其电子态密度, 然后与自由空间中弛豫的碳化硅纳米线进行比较, 如图 6 所示. 结果表明, 碳纳米管包覆前后, 碳化硅纳米线的电子结构没有明显的变化, 而且都显示为金属性. 当它们嵌入到碳纳米管中, 与碳纳

米管之间发生电荷转移后, 仍然保持其金属性, 如图 3 所示. 因此, 碳化硅纳米线在碳纳米管的包覆前后并没有发生导电性的变化.

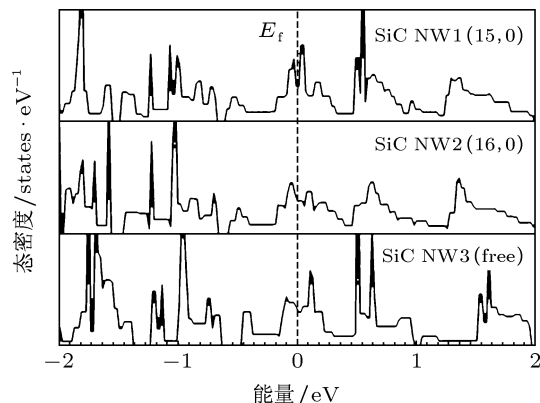


图 6 碳化硅纳米线的电子态密度图 SiCNW1 表示 β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管核壳结构中的碳化硅纳米线; SiCNW2 表示 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构中的碳化硅纳米线; SiCNW3 表示自由空间中碳化硅纳米线

4 结论

本文采用第一性原理的方法, 对 β -碳化硅/(15, 0) 碳纳米管和 β -碳化硅/(16, 0) 碳纳米管核壳结构进行了研究. 通过电子结构计算, 我们发现两种核壳结构都表现为金属性, 其金属性来源于碳纳米管以及碳化硅纳米线的表面层, 而碳化硅体相部分仍旧保持其半导体的特性. 碳化硅纳米线表面的金属性由其结构本身决定, 而碳纳米管的金属性则是由于纳米管和碳化硅纳米线之间的电荷转移所导致.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] De heer W A, Chatelain A, Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179
- [3] Frank S, Poncharal P, Wang Z L 1998 *Science* **280** 1744
- [4] Dillon A C, Jonen K M, Bekkedahl T A 1997 *Nature* **386** 377
- [5] Zhu X H, Zhang H B, Yang D Y, Wang Z G, Zu X T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7961 (in Chinese) [朱兴华, 张海波, 杨定宇, 王治国, 祖小涛 2010 物理学报 **59** 7961]
- [6] Guerret C, Le Bouar Y, Loseau A 1994 *Nature* **372** 761
- [7] Xiang Y P, Peter K, Johannes P 2005 *Phys. Rev. B* **72** 245320
- [8] Liu Z, Bando Y, Mitome M, Zhan J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 095504-1
- [9] Bechelany M, Brioude A, Bernard S, Cornu D, Miele P 2011 *Cryst. Growth Des.* **11** 1891
- [10] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [11] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 117953
- [12] Perdew J P, Wang Y 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8800
- [13] Monkhorst H J, Pack J P 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [14] Xie Y, Luo Y, Liu S J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4364 (in Chinese) [解研, 罗莹, 刘绍军 2008 物理学报 **57** 4364]

First-principles study on the electronic structures of β -SiC/carbon nanotube core-shell structures*

Zou Xiao-Cui Wu Mu-Sheng Liu Gang Ouyang Chu-Ying Xu Bo[†]

(College of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

(Received 9 October 2012; revised manuscript received 17 January 2013)

Abstract

The structural and electronic properties of β -SiC/(15, 0) carbon nanotube (CNT) and β -SiC/(16, 0)CNT core-shell structure are studied by using first-principles method based on the density functional theory. The results show that the two heterostructures are metallic. Their metallic properties are contributed by the atoms from the CNTs and the surface of SiC nanowires. The metallic property of the SiC nanowire is determined by its structure. However, the fact that the metallic (15, 0) and semiconducting (16, 0) CNTs both show the metallic properties after filling the SiC nanowires, is due to not the deformation of CNTs, but the charge transfer between CNTs and SiC nanowires.

Keywords: core-shell structure, electronic structure, first-principles

PACS: 71.15.Mb, 73.22.-f

DOI: 10.7498/aps.62.107101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904054), Jiangxi Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 2009GQW008, 2010GZW0028), and Cultivating Youths of Outstanding Ability in Jiangxi Normal University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn