

# 封装进过渡金属原子的单壁碳纳米管： 密度泛函理论研究\*

刘曼 闫强 周丽萍† 韩琴

(苏州大学物理科学与技术学院, 江苏省薄膜材料重点实验室, 苏州 215006)

(2013年12月5日收到; 2013年12月26日收到修改稿)

运用基于第一性原理的密度泛函理论 (DFT) 的非平衡格林函数 (NEGF) 方法对过渡金属原子嵌入后的单壁碳纳米管 (SWCNT) 的电子输运性质进行了研究. 构建并优化不同过渡金属原子填充进不同类型碳纳米管的模型, 研究其对应的电荷和自旋传输性质. 发现所有体系都在费米面附近出现自旋相关的电导下降峰, 数值为一个量子电导 ( $2e^2/h$ ). 碳管内封装两个铁原子的体系, 磁性状态的改变导致不同的电输运行为, 这一性质提供了新的有前景的方法来检测原子尺度上的磁特性.

**关键词:** 碳纳米管, 过渡金属原子, 自旋极化

**PACS:** 73.63.-b, 85.65.+h

**DOI:** 10.7498/aps.63.077302

## 1 引言

随着信息化时代的不断发展, 对电子器件的各方面研究不断深入, 人类即将接近电子逻辑器件设计的尺寸极限. 因此为了解决这一难题, 新的理论和实验探索就显得十分必要. 自1991年Iijima<sup>[1]</sup>发现碳纳米管 (CNT) 以来, 它就以优异的电学及力学性能引起了材料、物理及化学等领域学者的广泛关注, 成为制备纳米电子器件的理想材料之一<sup>[2-5]</sup>. 碳纳米管长期以来作为在低维度探究新型量子现象的特殊材料, 它们可以大量生产并且可以塑造成不同的几何结构, 展现出多样的物理性质<sup>[6]</sup>. 这使得它们非常适合加入纳米电路中的不同部分, 达到特定的开关性质. 此外, 单壁碳纳米管的物理特性均由其半径和手性决定<sup>[7]</sup>, 但碳管中的缺陷和杂质可使其特性发生变化<sup>[8-11]</sup>. 自1993年Ajayan和Iijima率先得到了填充有铅 (Pb) 的多壁碳纳米管后, 大量的理论计算和实验研究表明, 在碳纳米管的量子内腔中, 不仅填充物质自身的形态结构和理化性质与其宏观状态相比发生了变化, 而且在

一定程度上也对碳纳米管的性质产生了很大的影响<sup>[12-20]</sup>. 由于过渡金属和有机金属分子<sup>[21]</sup>封装进碳纳米管内的一些基本特性和它们实际应用的可能性, 这类系统已经获得了广泛的关注. 它们是新型纳米器件理想的候选者, 也可能产生磁性功能化碳纳米管.

本工作主要利用非平衡格林函数 (NEGF) 和密度泛函理论 (DFT)<sup>[22-24]</sup> 对不同单壁碳纳米管中封装进不同种类的过渡金属原子的系统进行了模拟研究, 计算了其在平衡态以及外置偏压条件下的电子输运特性.

## 2 模型及计算

计算中的系统模型如图1所示. 图1选用了 (4, 4) 扶手型 (armchair) 单壁碳纳米管, 一段 (4, 4) 单壁碳纳米管夹在左、右两个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. 在这一系统中, 电子的传输路径为输入电极、嵌入过渡金属的器件部分、最后到输出电极. 模拟计算过程简单叙述如下:

\* 国家自然科学基金 (批准号.11274238, 11104197) 和江苏省高校“青蓝工程”资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhoulp@suda.edu.cn

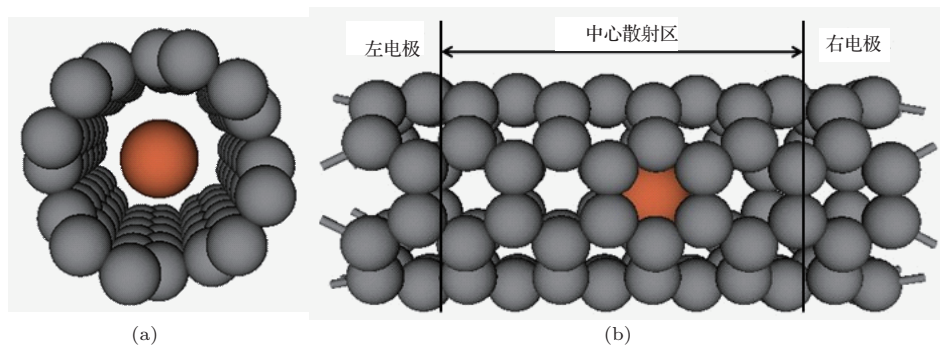


图1 (4, 4) 单壁碳纳米管填充过渡金属原子 Fe 的系统构型 (a), (b) 分别为该系统的截面视图和侧面视图

首先计算碳纳米管分子结的两个电极部分, 获得一个自洽势, 为中间散射区域提供边界条件; 再由中央散射区域的格林函数, 计算出密度矩阵和电荷密度; 密度泛函理论哈密顿矩阵就可以运用电荷密度及上述边界条件求解. 这个过程反复迭代, 直到获得一个自洽结果. 通过中央散射区域的电流  $I(V)$  可以根据如下 Landauer-Büttiker 公式<sup>[25]</sup> 积分得到

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f_l(E - \mu_l) - f_r(E - \mu_r)] \times T(E, V),$$

其中  $\mu_l$  和  $\mu_r$  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, 采用了局域密度近似, 交换关联泛函为 Perdew 和 Zunger<sup>[26]</sup> 所提出的参数化泛函, 对于平面波的截断能取 100 Ry, 纳米管轴方向设置 100 个  $K$  点.

### 3 结果与分析

#### 3.1 嵌入单个过渡金属原子 (Fe, Co, Ni) 对单壁碳纳米管电子运输的影响

首先计算了纯净和嵌入 Fe 原子的 (4, 4) 碳纳米管系统 (Fe@ (4, 4) CNT) 的电子运输性质, 结果如图 2(a) 所示. 纯净的 (4, 4) CNT 是金属性的, 随着电子能量的增加, 弹道运输的通道数逐渐增大, 显示出台阶型电子运输特征. 而嵌入 Fe 原子后的复合系统, 显示出新的运输特性. 首先在费米面附近可以观察到一些电导下降峰, 下降值大约是一个量子电导  $G_0(2e^2/h)$ . 其次, 两个自旋通道的电导下降峰所处的能量位置不同, 显示出自旋相关运输性质, 例如对于自旋向上电子, 电导在 0.15 eV 处有

一个下降峰, 自旋向下电子则是在 -0.1 eV 处出现下降峰.

这些运输特点在填充进金属 Co 和 Ni 原子的例子中也能观察到, 如图 2(b) 所示, 计算结果显示, 填充进不同过渡金属原子的复合纳米管系统, 其能量相关电导曲线各不相同, 在电导下降峰个数, 下降能量位置以及自旋极化程度方面都存在差别. 而且在 Fe 原子嵌入系统中, 将 Fe 原子沿着纳米管  $z$  方向分别向左移动 1.3 Å, 或者向右移动 0.2 Å, 计算得到了相同的电导曲线如图 2(a) 所示. 这些结果表明嵌入过渡金属原子后的能量相关电导曲线是特征性的, 可以利用这一性质来检测过渡金属种类.

为了分析清楚过渡金属填充对碳纳米管运输性质的影响, 计算了 Fe@ (4, 4) CNT 系统的中央散射区域的态密度 (DOS) 以及分子投影自洽哈密顿本征值 (MPSH), 如图 3 所示. 可以看出, 填充 Fe 原子的碳纳米管与纯净的相比, 在费米面附近自旋向上 0.13 eV、自旋向下 -0.06 eV 处出现两个新峰, 相应的, 图 2(a) 的电导曲线在对应的能量处出现下降峰. 新增的 DOS 峰是由碳纳米管所填充的 Fe 原子贡献的, 这些态明显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, 在电导的相应能量位置出现了峰谷. 并且由于填充的磁性金属原子在费米面附近的态密度是自旋极化的, 对传导电子的散射也是自旋极化的, 所以电导曲线图中峰谷出现的位置也与自旋有关. 计算自旋向上 0.13 eV、自旋向下 -0.06 eV 两处的 MPSH, 结果显示, 碳管的传导  $\pi$  和  $\pi^*$  电子被 Fe 原子的 d 电子完全阻碍, 各导致了一个弹道通道减少, 因此电导值均下降一个量子电导  $G_0(2e^2/h)$ .

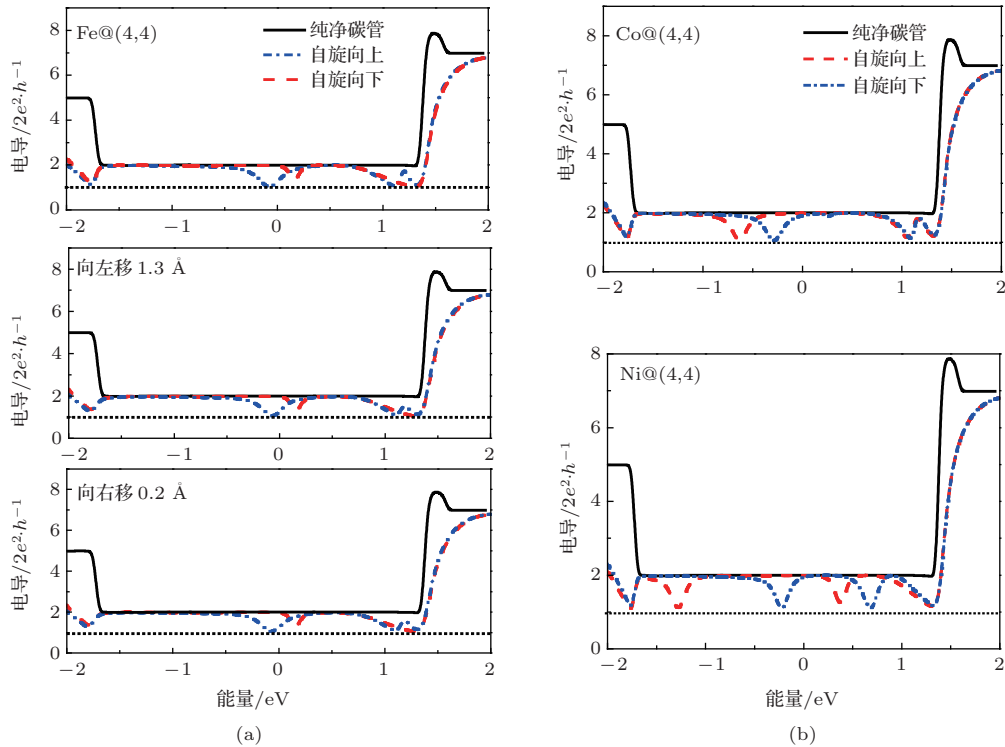


图2 (a) 过渡金属原子 Fe 填充到 (4, 4) 碳纳米管中间, 并将 Fe 原子沿着纳米管 z 轴分别向左移动 1.3 Å、向右移动 0.2 Å 的能量相关电导曲线图; (b) 将 Co, Ni 原子填充到 (4, 4) 碳纳米管中的电导曲线图

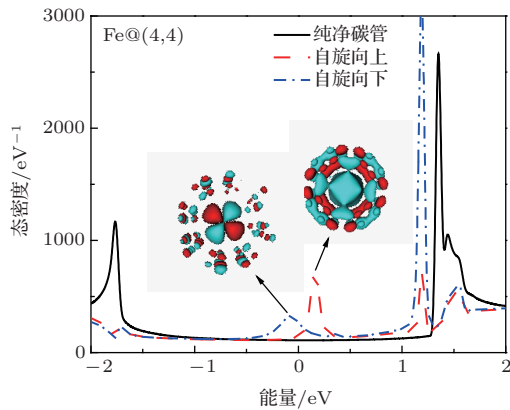


图3 Fe 原子嵌入 (4, 4)CNT 系统的中央散射区态密度图 (插图显示为自旋向下能量为 -0.06 eV 和自旋向上能量为 0.13 eV 处的 MPSH 图)

进一步计算了 Fe@ (4, 4)CNT 系统的中央散射区域的能带结构, 结果如图 4 所示. 与纯净 (4, 4)CNT 相比, 首先嵌入 Fe 原子的碳管系统能带下移了约 0.5 eV, 这是由于碳原子具有较高的电子亲和势, 填充的 Fe 原子向附近的碳原子发生了电荷转移, 电子布居结果分析也证实了该电荷转移存在, 并且是自旋极化的. 其次在费米面附近, 自旋向上能带多出一条能带 a ( $\Gamma$  点 0.3 eV 处), 自旋向下多出五条能带 b, c, d, e ( $\Gamma$  点 0.3 eV, 0 eV 和 -0.3 eV

处, 其中 d 带两条能带简并), 因为更多的能带进入了费米面, 自旋向下通道的新增态密度峰较宽, 与图 3 一致. 画出新增带线的 Bloch 态显示均为 Fe 原子的 d 电子态, 并且自旋向上的 d 电子显示与  $\pi$  电子耦合, 强度大, 因此如图 3 中费米面附近新增上 DOS 峰高且尖锐; 而自旋向下的 d 电子均显示与  $\pi^*$  电子耦合, 强度小, 故 DOS 峰虽然较宽但强度相对较弱. 分析表明 Fe 原子的嵌入引进了自旋相关的散射, 导致自旋相关的电导曲线图.

我们还研究将 Fe 原子封装进半导电锯齿型 (zigzag) (7, 0) 碳纳米管的系统, 如图 5 所示, 输运曲线同样表现为台阶型. 但是填充的 Fe 原子的 d 电子与纳米管中 C 原子的 p 电子相互作用, 影响了起主要输运作用的  $\pi$  电子, 弹道输运的特征会受到一定程度的破坏, 量子化传输性质逐渐缺失, 台阶状传输曲线产生了渐变. 其次, 对于未填充纯净碳管, 存在的透射隙一般从 -0.25 eV 到 0.20 eV, 其差值为 0.45 eV, 呈现半导体特性. 掺杂 Fe 后带隙宽度变得与自旋有关, 对于自旋向下透射隙几乎没有变化, 只在费米面以上有个电导下降峰, 而对于自旋向上通道透射隙从 -0.26 eV 到 0.35 eV, 其差为 0.61 eV, 略微变大. 结合态密度图及 MPSH 分析, 可知自旋向下通道的电导下降峰是由于 0.45 eV 新

增的DOS峰, 对应的MPSH态显示Fe原子 $d_{x^2-y^2}$ 电子与局域的 $\pi^*$ 电子与发生散射, 导致了电导曲线在0.5 eV附近的下降峰. 而0.8 eV附近的态密峰虽然很强, 但是MPSH态显示为Fe的 $d_{z^2-r^2}$ , 与碳管的电子态之间耦合很弱, 因此几乎没有散射发

生, 电导显示与纯净碳管相似. 自旋向上通道0.3 eV附近的DOS峰对应的MPSH态显示与 $\pi$ 电子弱耦合, 但是并未完全破坏碳管电子态的, 产生的散射也较弱, 因此电导值在该能量值附近略有减少, 破坏了原来的台阶形状.

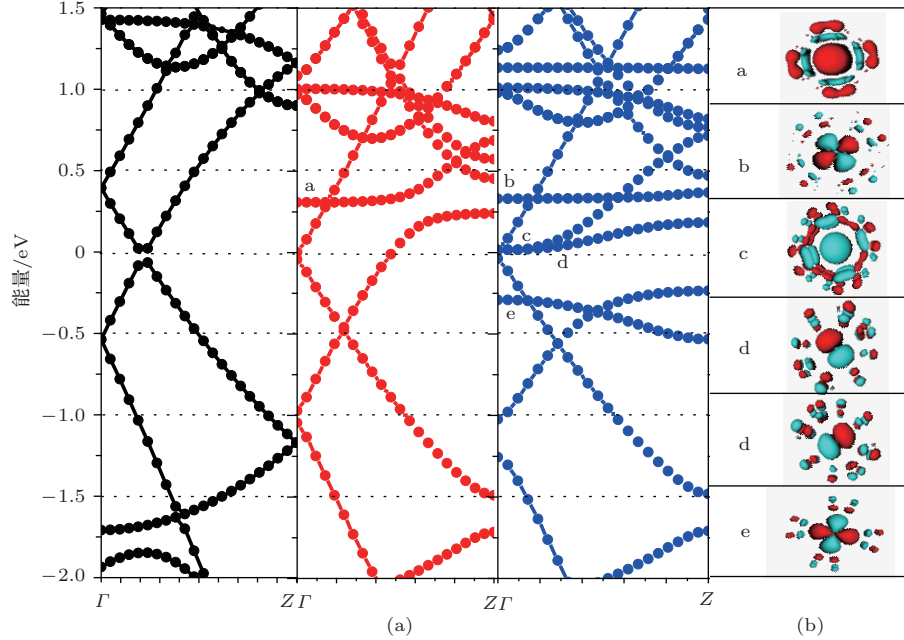


图4 (网刊彩色) (a) Fe原子填充到(4,4)CNT的能带图, 黑色代表纯净(4,4)碳纳米管能带, 红色代表自旋向上电子通道能带, 蓝色代表自旋向下电子通道能带; (b)与纯净(4,4)CNT相对比, 自旋向上电子通道多出的a带以及自旋向下电子通道中多出的b, c, d, e四条能带对应的Bloch态

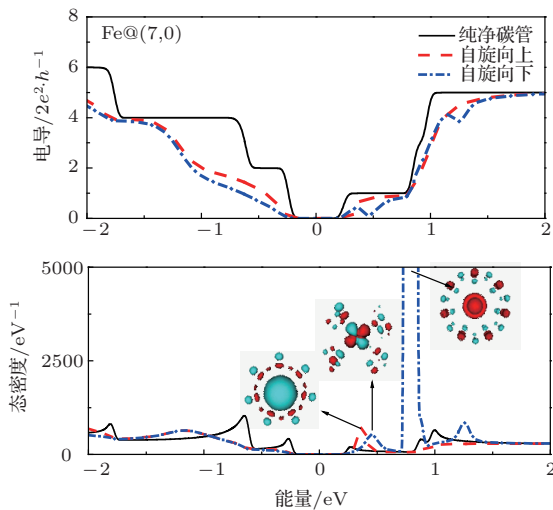


图5 (网刊彩色) (a) Fe原子封装进(7,0)CNT电子能量相关电导图及态密度图(插图为对应峰位处的MPSH图)

### 3.2 嵌入两个不同自旋态的Fe原子对(4,4)单壁碳纳米管运输性质的影响

将两个Fe原子封装进(4,4)CNT的系统, 两个Fe原子之间的距离优化至最低能量. 图6给出了

两个Fe原子在磁化方向平行、反平行状态下, 能量相关电导曲线图以及态密度图. 在费米能级附近, 两个自旋构型都出现了数值约为一个量子电导下降峰谷, 但是所在能量位置不同. 特别的, 平行构型观察到了自旋相关运输特性, 即对于自旋向上电子, 电导在-0.44 eV处下降, 而对于自旋向下电子则是在-0.52 eV和0.26 eV处下降. 然而在反平行构型下, 对于两个通道下降峰位置都在0.44 eV处, 并没有显示出自旋相关的运输特性. 态密度也给出了比较一致的结果, 自旋反平行态的态密度曲线显示基本与自旋无关, 其散射也是自旋无关的.

综合分析上述各种填充体系的电子结构及输运过程, 可以得到复合碳纳米管的电输运性质与填充原子的磁状态存在关联的结论. 计算费米能级处两个自旋通道的电导极化率 $P$ , 定义如下:

$$P = (G_{up} - G_{down})/G_{up},$$

$G_{up}$ 是在费米能量点自旋向上电子的电导,  $G_{down}$ 是自旋向下电子的电导. 表1给出了各种填充(4,4)碳管系统的费米面处电导极化率和嵌入原子磁

矩值. 一般而言, 嵌入原子的磁矩较大时, 会引入较强的自旋相关散射, 与图 2 电导曲线图结果对照, 嵌入 Fe, Ni 原子时在 2 eV 的能量范围内, 自旋极化程度比嵌入 Co 原子更高; 对于双 Fe 原子填充的情形更明显, 反平行态为弱反铁磁性, 引入的散射基本未极化, 而平行态为强铁磁态, 费米面处的电导

极化率反变成负值.

表 1 (4, 4) 碳管各种填充系统在费米面处的电导极化率及相应嵌入原子磁矩值

构型	Fe	Co	Ni	平行	反平行
费米面处电导极化率/%	35	4	2	-5	0.6
磁矩 ( $\mu_B$ /原子)	3.6	0.3	1.3	3.9	0.01

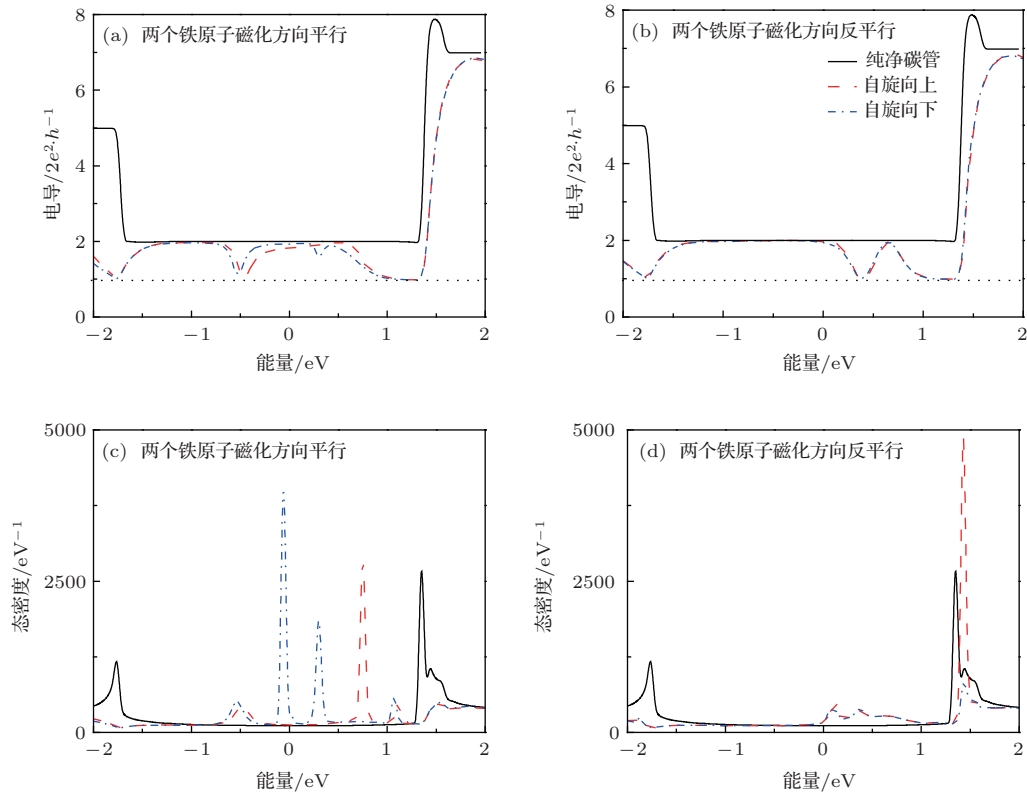


图 6 (网刊彩色) 两个 Fe 原子填充到 (4, 4)CNT 中间的能量相关电导和态密度图, 考虑了两个 Fe 原子分别处于自旋平行态和反平行态的情况

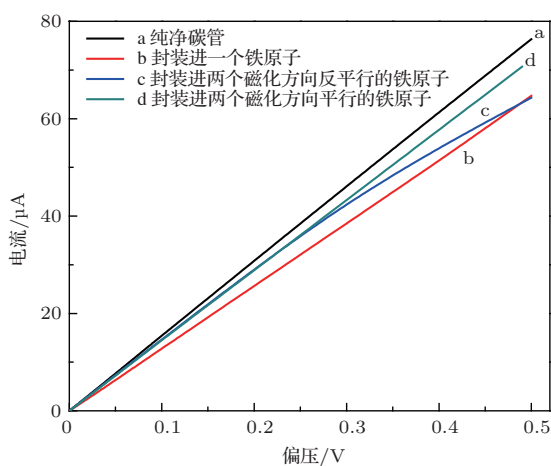


图 7 (网刊彩色) 在低偏压下, Fe 原子填充到 (4, 4) 碳纳米管系统中的  $I-V$  特性关系图

对单个及两个 Fe 原子嵌入 (4, 4) 碳纳米管系统, 还计算了它们的  $I-V$  特性关系图, 并与纯净的

碳管结果相对比, 如图 7 所示. 首先可以发现, 纯净碳纳米管的电流值在整个计算电压范围内数值最大. 引入一个 Fe 原子导致的散射使电流数值降低, 引入两个 Fe 原子, 一方面引入散射, 另一方面, Fe 与 Fe 原子之间的金属键耦合又提供了某些有利于电子传输的通道, 导致电流数值处于中间. 其次在小偏压范围内,  $I-V$  的变化都呈现出线性关系, 随着电压的增加, 双 Fe 原子填充反铁磁态体系的电流曲线出现非线性转变. 计算该体系随偏压变化的透射谱图, 如图 8. 从图中可以看出, 在低电压时, 电流计算的积分区域都在透射系数为 2 的第一平台, 电流值随偏压线性增大. 电压逐渐增大至 0.3 V 时, 费米面上的第一个下降峰进入积分区间, 导致了电流的非线性变化, 并且随着下降峰的整个进入, 电流值越来越小, 与双 Fe 原子铁磁态的电流曲线分的更开, 这一特性可以用与磁性状态的探测.

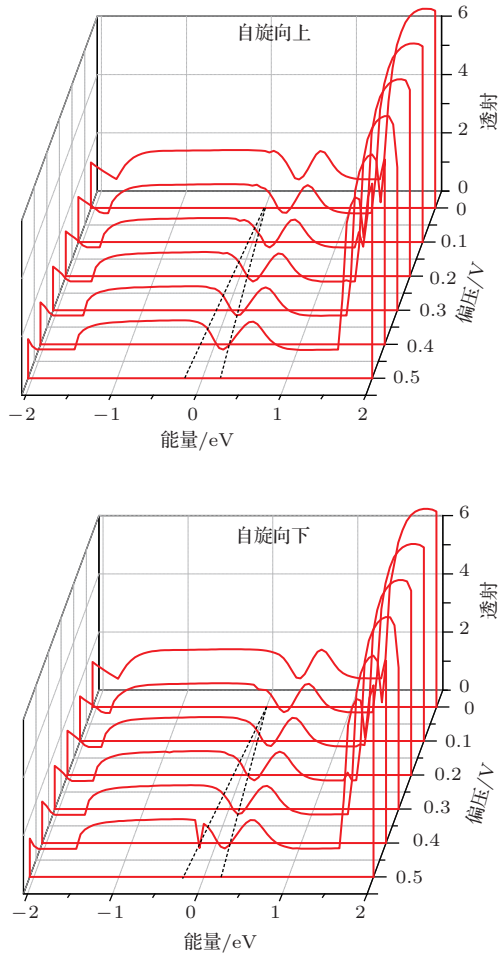


图8 两个铁原子磁化方向反平行态的随偏压变化的透射谱图(虚线显示偏压窗口)

## 4 结 论

本文利用基于非平衡格林函数加密度泛函理论的第一性原理方法,系统地研究了封装进过渡金属原子的单壁碳纳米管的量子输运特性.首先,不同过渡金属原子(Fe, Co, Ni)封装进金属性的(4, 4)单壁碳纳米管,在费米面附近都可以观察到一些电导下降峰,所有的下降值大约是一个量子电导  $G_0$  ( $2e^2/h$ ),并且是自旋相关的.还把Fe原子填充进半导体性质的(7, 0)碳纳米管,发现了自旋相关的带隙宽度变化.又研究了两个Fe原子填充(4, 4)碳管的例子,两个Fe原子为铁磁态时,费米面上的电导极化率为负值,反铁磁态时,自旋极化的输运特性消失,并且两种磁状态下显示出不同的  $I-V$  特性曲线.这些现象可以由电荷转移和自旋相关散射原理来解释.磁性金属原子的填充可以改变碳纳米管的输运性质,可以修饰或者增加碳纳米管的磁特性,这些研究结果对基于碳纳米管的分子器件领域具有重要意义.

## 参考文献

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Kong J, Yenilmez E, Tombler T W, Kim W, Dai H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 106801
- [3] Jiang J, Dong J, Xing D Y 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 056802
- [4] Yang L F, Chen J W, Yang H T, Dong J M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 153407
- [5] Li R, Hu Y Z, Wang H, Zhang Y J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4253
- [6] Huffman D R 1991 *Phys. Today* **44** 22
- [7] Saito R, Dresselhuas M S, Dresselhuas G 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press) pp35–123
- [8] Zeng H, Hu H F, Wei J W, Xie F, Peng P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4822 (in Chinese) [曾晖, 胡慧芳, 韦建卫, 谢芳, 彭平 2006 物理学报 **55** 4822]
- [9] Peng S, Cho K 2003 *Nano Lett.* **3** 513
- [10] Ni M Y, Wang X L, Zeng Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 357
- [11] 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]
- [12] García-Suárez V M, Ferrer J, Lambert C J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 106804
- [13] Wang S F, Chen L Y, Zhang Y, Zhang J M, Xu K W 2010 *Journal of Molecular Structure: Theochem.* **962** 108
- [14] Smeu M, Zahid F, Jaidann M, Abou-Rachid H 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 10985
- [15] Xie Y, Zhang J M 2011 *The European Physical Journal B* **81** 459
- [16] Diniz E M, Nunes R W, Chacham H, Mazzoni M S C 2010 *Physical Review. B* **81** 153413
- [17] Wang L G, Zhang H Y, Wang C, Terence K S W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 536 (in Chinese) [王利光, 张鸿宇, 王畅 Terence K S W 2010 物理学报 **59** 536]
- [18] Li S L, Zhang J M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 078801 (in Chinese) [李姝丽, 张建民 2011 物理学报 **60** 078801]
- [19] Fan B B, Wang L N, Wen H J, Guan L, Wang H L, Zhang R 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 012101 (in Chinese) [范冰冰, 王利娜, 温合静, 关莉, 王海龙, 张锐 2011 物理学报 **60** 012101]
- [20] Xie Y, Zhang J M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 127302
- [21] Zhou LP, Yang SW, Ng MF, Sullivan MB, Tan VB, Shen L 2008 *Journal of the American Chemical Society* **130** 4023
- [22] Wang L G, Tagami K, Tsukada M 2003 *A. Jpn. Phys. Soc.* **58** 7852786
- [23] Tagami K, Wang L G, Tsukada M 2004 *Nano Lett.* **4** 209
- [24] Damle P S, Gosh A W, Datta S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 201403
- [25] Datta S 1995 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press) p20
- [26] Perder J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048

# Transition metals encapsulated inside single wall carbon nanotubes: DFT calculations\*

Liu Man Yan Qiang Zhou Li-Ping<sup>†</sup> Han Qin

(Department of Physics and Jiangsu Key Laboratory of thin films, Soochow University, Suzhou 215006, China)

( Received 5 December 2013; revised manuscript received 26 December 2013 )

## Abstract

The transport properties of a single wall carbon tube with transition metal atoms embedded in it are studied by using the first principles method based on the density functional theory and the nonequilibrium Green's function. Different transition metal atoms filled in the carbon tube are investigated, and the respective charge and spin transport properties are studied. The conductance of the nanotube is found to be distinctive for different metal elements encapsulated, and quantized reductions of conductance can be seen by a quantum unit ( $2e^2/h$ ). In particular, nanotubes with two iron atoms encapsulated in display different  $I$ - $V$  curves when the spins of the two iron atoms are in parallel and antiparallel states respectively. These results can be explained by spin-dependent scattering and charge transfer. The encapsulation may tailor the doping and add magnetic behavior to the carbon nanotubes, which would provide a new and promising approach to detect nanoscale magnetic activity.

**Keywords:** carbon nanotube, transition metal atom, spin polarized

**PACS:** 73.63.-b, 85.65.+h

**DOI:** [10.7498/aps.63.077302](https://doi.org/10.7498/aps.63.077302)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274238, 11104197), and the Qing Lan Project of Jiangsu Higher Education Institutions.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhoulp@suda.edu.cn](mailto:zhoulp@suda.edu.cn)