

锯齿型碳纳米管的结构衍生及电子特性

刘雅楠 路俊哲 祝恒江 唐宇超 林响 刘晶 王婷

Structural derivative and electronic properties of zigzag carbon nanotubes

Liu Ya-Nan Lu Jun-Zhe Zhu Heng-Jiang Tang Yu-Chao Lin Xiang Liu Jing Wang Ting

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 093601 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.093601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.093601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于改进 Basin-Hopping Monte Carlo 算法的 Fe_n-Pt_m ($5 = n+m = 24$) 合金团簇结构优化

Structural optimization of Fe_n-Pt_m ($5 = n+m = 24$) alloy clusters based on an improved Basin-Hopping Monte Carlo algorithm

物理学报.2017, 66(5): 053601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.053601>

Cu 偏析诱导 Co 团簇结构及性质异常的动力学模拟

Dynamics simulation on the segregations of Cu induced Co-based cluster structures and their properties

物理学报.2016, 65(12): 123601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.123601>

电场诱导 $(MgO)_{12}$ 储氢的从头计算研究

The electric field effect on the hydrogen storage of $(MgO)_{12}$ by ab initio calculations

物理学报.2015, 64(19): 193601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.193601>

氢团簇在飞秒强激光场中的动力学行为

Dynamic behavior of hydrogen clusters under intense femtosecond laser

物理学报.2015, 64(16): 163601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.163601>

基于遗传算法的 Au-Cu-Pt 三元合金纳米粒子的稳定结构研究

Stable structure optimization of Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles based on genetic algorithm

物理学报.2015, 64(15): 153601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.153601>

锯齿型碳纳米管的结构衍生及电子特性*

刘雅楠 路俊哲 祝恒江† 唐宇超 林响 刘晶 王婷

(新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆 830054)

(2017年1月13日收到; 2017年2月18日收到修改稿)

利用密度泛函理论研究锯齿型单、双壁碳纳米管从核到管状团簇直至纳米管的逐层结构衍生. 研究表明五边形结构在管状团簇生长中发挥关键作用. 此外, 基于管状团簇的研究, 运用周期性边界条件得到锯齿型单、双壁碳纳米管, 并通过计算能带和态密度研究其电子特性. 对单壁 $(n, 0)$ 和双壁 $(n, 0)@(2n, 0)$ 碳纳米管, 当 $n = 3q$ (q 为整数) 时, 具有金属或窄带隙半导体特性; $n \neq 3q$ 时, 具有较宽带隙半导体特性, 且带隙随管径的增加而减小. 然而, 小管径碳纳米管受曲率效应的明显影响, $n \neq 3q$ 的 $(4, 0)$, $(4, 0)@(8, 0)$ 和 $(5, 0)@(10, 0)$ 均呈现金属性; $n = 3q$ 的 $(6, 0)@(12, 0)$ 则表现出明显的半导体特性.

关键词: 锯齿型碳纳米管, 结构衍生, 电子特性

PACS: 36.40.-c, 78.67.Ch, 73.22.-f

DOI: 10.7498/aps.66.093601

1 引言

1991年, 日本科学家 Ijima^[1] 在电子显微镜下发现碳纳米管(carbon nanotube, CNTs), 它是一种以C—C键结合形成六边形蜂窝状骨架结构的管状碳分子^[2-4]. CNTs极高的长径比使其具有优越的物理、化学、电磁学等性能^[5-8], 这使它在高强度复合材料^[9,10]、太阳能电池^[11,12]、光学器件^[13,14]等领域得到广泛应用. 另外, CNTs在碳基电子学^[15-19]等新兴领域也有着巨大的潜在应用前景. 已有的研究表明^[20-25]: CNTs的电子特性对其结构具有很大的依赖性. 因此, CNTs批量、高纯度结构可控制备是实现其广泛实际应用的前提条件.

迄今为止, 制备CNTs的常用方法包括激光蒸发法^[26]、催化热解法^[27]、电弧放电法^[28]、化学气相沉积(CVD)法^[29,30]和模板法^[31]等, 其中CVD方法因具有生产条件可控、易于批量生产等优点成为CNTs合成的重要方法之一. 然而, CVD方法制备CNTs存在均一性不好、结构可控性不强等缺

点. 因此, 在CVD方法的基础上发展了一些能够弥补这些缺陷的方法. 如Yang等^[32-34]使用CVD方法实现了两种单壁碳纳米管(SWCNTs)(12, 6)和(16, 0)的高纯度制备, 其纯度分别高达92%和80%. Yang等的研究表明: 通过CVD方法, 可由特定催化剂得到特定SWCNTs的核(又称种子), 并由核在一定条件下生长为相应的SWCNTs.

理论上, 对于CNTs核生长的研究鲜有报道. Kiang^[35]提出以碳环或碳笼作为SWCNTs核进行生长的模型; Yao等^[31]提出以特定碳纳米短管为核进行克隆生长的模型; Yu等^[36]提出以开口的C₆₀作为SWCNTs核进行生长的方式. 总之, CNTs结构均一可控的批量制备还远远没有实现, 这也正是目前CNTs广泛实际应用所面临的巨大挑战之一, 同时对理论和实验研究人员也是一个机遇.

本文通过选取特定结构的碳团簇来构造特定CNTs的核, 研究了单、双壁锯齿型碳纳米管核的结构及从核到管状团簇直至CNTs的结构衍生和电子特性, 可为实现CNTs结构均一可控的批量制备提供有益参考.

* 国家自然科学基金(批准号: 11464044)和“新疆矿物发光材料及其微结构”自治区教育厅普通本科高校重点实验室(批准号: KWFG1506)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhj@xjnu.edu.cn

2 计算方法及细节

本文利用密度泛函理论(DFT)的B3LYP方法,选取6-31g基组对CNTs的核及管状团簇结构进行优化和频率计算;为提高效率,选取3-21g基组研究CNTs的能带结构和态密度(DOS);所有计算由Gaussian 03程序包完成.通过对石墨烯的键长计算,分别为0.1425 nm (6-31g)和0.1424 nm (3-21g),与实验测量^[37]结果0.1421 nm符合较好,可以认为我们选取的方法和基组是合理的.

计算细节方面:首先,在 10^{-6} a.u.的收敛标准下,对管状团簇进行结构优化和频率计算,得到无虚频的稳定构型;其次,用周期性边界条件(PBC),取240个 K 点和半高宽0.3 eV,分别计算CNTs的能带结构和DOS.

在本文中,锯齿型单、双壁管状团簇分别用 $[p, k]$ 和 $[p, k + 1]@[2p, k]$ 表示; k 表示沿轴向的六边形数量即层数(确定长度), p 表示每层所包含

的六边形个数(确定管径).相应的锯齿型SWCNTs和双壁CNTs(DWCNTs)分别表示为 $(n, 0)$ 和 $(n, 0)@(2n, 0)$ ($n = p$).

An等^[38]、Jensen等^[39,40]研究了 C_{24} 团簇的笼状、环状和层状构型,结果表明 C_{24} 笼状团簇具有较高的稳定性;Wu等^[41]、Galli等^[42]研究了4种 C_{24} 笼状团簇的异构体,结果表明由12个五边形和2个六边形组成的具有 D_6 对称性的 C_{24} 笼状团簇具有最高的稳定性;另外,Chen等^[43]指出由12个五边形组成的笼状团簇 C_{20} 有稳定的能量与结构;Lu和Chen^[44]以及Jin和Hao^[45]给出了小富勒烯($<C_{60}$)中具有较高稳定性的相应笼状团簇.

根据上述研究结论,本文选取由 $2p$ 个五边形和2个 p 边形组成的笼状团簇作为锯齿型SWCNTs的核.其中(6, 0)的核(见图1)正是 C_{24} 笼状团簇中由12个五边形和2个六边形组成的具有 D_{6d} 对称性的笼状团簇;而(5, 0)的核正是由12个五边形组成的具有 Ih 对称性的笼状团簇 C_{20} .

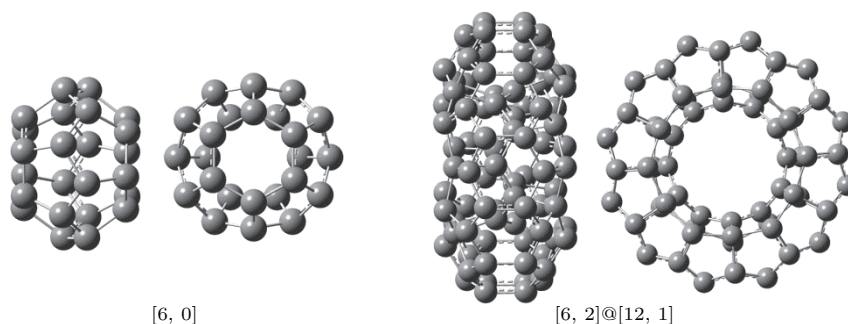


图1 锯齿型SWCNTs, DWCNTs核结构

Fig. 1. Nuclear structure of zigzag carbon nanotubes $[6, 0]$ and $[6, 2]@[12, 1]$.

对于锯齿型双壁碳纳米管(DWCNTs)的核,选取单壁管状团簇,外壁每层原子数是内壁的两倍,且外壁比内壁少一层原子,并去掉外壁两端的 $2p$ 多边形和内壁两端的 p 多边形后,通过口口相接的方法嵌套组装得到.其内外壁相接处各形成 $2p$ 个五边形(如图1所示).

3 结果与讨论

3.1 CNTs的结构衍生

图2(a)展示了 $[8, k]$ ($k = 0, 1, \dots, 5$)锯齿型单壁管状团簇的衍生过程和相应的CNTs,图2(b)展示了 $[6, k + 1]@[12, k]$ ($k = 1, 2, \dots, 6$)锯齿型双壁管状团簇的衍生过程和相应的CNTs.也可以表示

其他不同管径 p 的CNTs结构衍生过程.

同时图2呈现了密立根电子密度分布情况,其颜色越亮表明原子得失电子的能力越强.可以看出:对单壁管状团簇,组成五边形-六边形的碳原子层亮度较高,说明该层碳原子活性较强,与其他碳原子结合的可能性较大,可使五边形转化为六边形;对于双壁管状团簇,其管壁末端五边形相接处的碳原子亮度高于其他各部分,说明管口内外壁相接碳原子活性较强,易得失电子,成为生长点,利于团簇的生长.即管状团簇包含五边形缺陷,其可以作为气相外延法的生长点,说明五边形在管状团簇的生长过程中起关键作用.在实验生长中需要找到一些与其结构匹配的有效的模板或催化剂体,通过弥补缺陷使得团簇外延生长.

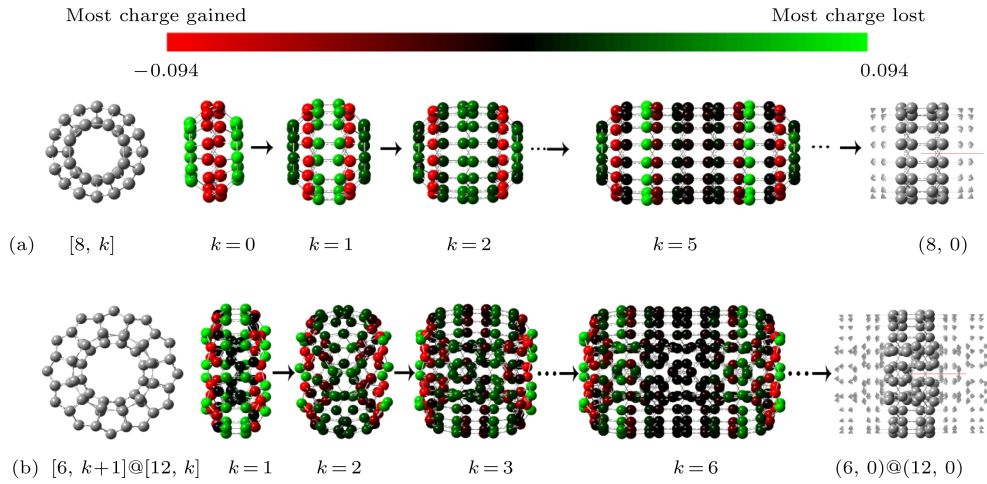


图2 (网刊彩色) 锯齿型单、双壁 CNTs 的结构衍生过程及密立根电子密度分布 (a) 锯齿型单壁管状团簇 $[8, k]$ ($k = 0, 1, \dots, 5$) 和相应的 SWCNTs $(8, 0)$; (b) 锯齿型双壁管状团簇 $[6, k + 1]@[12, k]$ ($k = 1, 2, \dots, 6$) 和 DWCNTs $(6, 0)@(12, 0)$
 Fig. 2. (color online) Structural derivation and electron density distribution of Millikan for zigzag CNTs: (a) Zigzag single-walled tubular clusters $[8, k]$ ($k = 0, 1, \dots, 5$) and corresponding SWCNTs $(8, 0)$; (b) zigzag double-walled tubular clusters $[6, k + 1]@[12, k]$ ($k = 1, 2, \dots, 6$) and corresponding DWCNTs $(6, 0)@(12, 0)$.

图3(a)表明由SWCNTs的核 $[6, 0]$ 生长为管状团簇 $[6, 1]$ 的结构衍生过程,即在 $[6, 0]$ 核结构上,添加12个碳原子使端口处的6个五边形重构为6个六边形和一个新的端口,然后通过结构优化得到稳定的管状团簇 $[6, 1]$ (生长细节见补充材料, [图S1](#))。同理,图3(b)表示锯齿型DWCNTs的核 $[6, 1]@[12, 2]$ 生长为管状团簇 $[6, 2]@[12, 3]$ 的结构衍生过程,即在 $[6, 1]@[12, 2]$ 的基础上,内层添加12个碳原子,外层添加24个碳原子,通过结构优化,得到稳定的管状团簇 $[6, 1]@[12, 2]$ (生长细节见补充材料, [图S2](#))。结构衍生的过程表明,从核到锯齿型管状团簇的衍生是可以实现的。

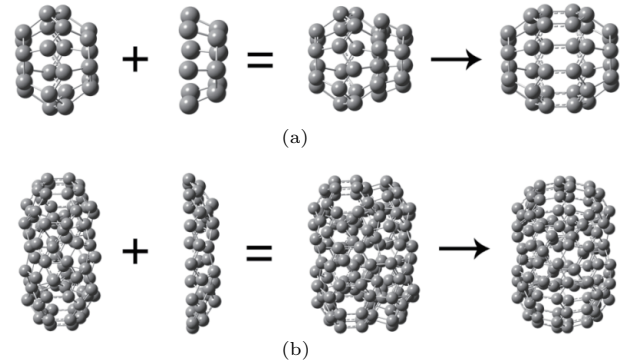


图3 锯齿型单、双壁管状团簇的衍生过程 (a) 锯齿型单壁管状团簇 $[6, 0]$ 生长为 $[6, 1]$ 的过程; (b) 锯齿型双壁管状团簇 $[6, 2]@[12, 1]$ 生长为 $[6, 3]@[12, 2]$ 的过程
 Fig. 3. The derivative process of zigzag single- and double-walled tubular clusters: (a) Zigzag single-walled clusters $[6, 0]$ grown into $[6, 1]$; (b) double-walled clusters $[6, 2]@[12, 1]$ grow into $[6, 3]@[12, 2]$.

为了进一步研究锯齿型单、双壁CNTs逐层生长的衍生规律,本文计算了锯齿型单壁管状团簇 $[6, k]$ 末端五边形的键长和键角(如图4(a)所示),

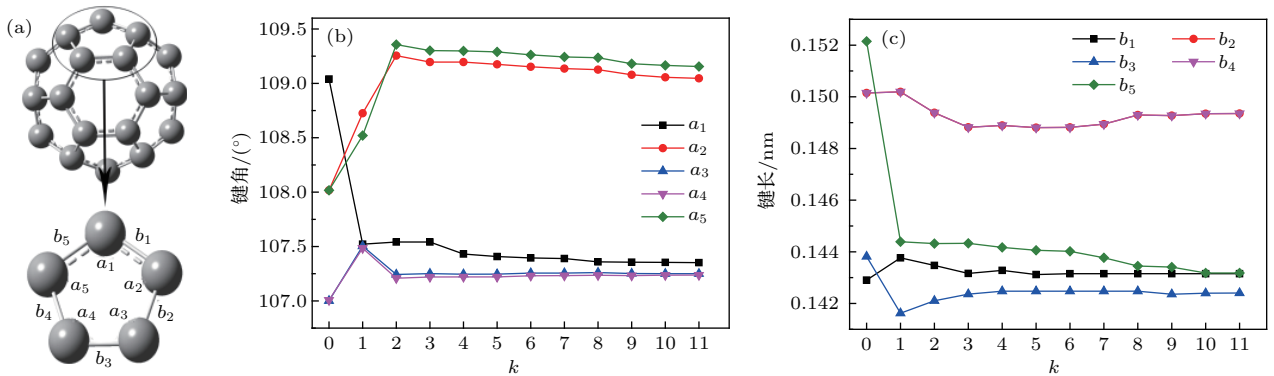


图4 (网刊彩色) 锯齿型单壁管状团簇 $[6, k]$ 的端口结构与参数 (a) 团簇端口结构; (b) 键角随长度 k 的变化; (c) 键长随长度 k 的变化
 Fig. 4. (color online) The structure and parameters of zigzag single-walled tubular clusters $[6, k]$: (a) The cluster port structure; (b) the change of the bond angle with the length k ; (c) the change of the bond length with the length k .

图 4(b) 和图 4(c) 分别给出了五边形的键角和键长随 k 的变化. 结果表明, 端口处五边形的键长趋近于 0.148 nm, 比管壁上六边形的键长 0.142 nm 略长, 键角的变化说明部分原子形成 sp^3 杂化, 且当 $k \leq 2$ 时, 管状团簇通过全局重构的方式逐层生长; 当 $k > 2$ 时, 管状团簇是通过局部重构方式逐层生长.

3.2 稳定性

3.2.1 能量稳定性

基于单、双壁管状团簇的结构优化, 通过计算平均结合能 (E_b) 研究管状团簇的稳定性随长度 (k)、管径 (p) 变化的趋势. 其中 E_b 定义为碳原子结合成碳团簇时放出能量的平均值, 其公式为

$$E_b = (mE(C) - E(C_m)) / m, \quad (1)$$

其中 m 表示碳原子数, $E(C)$ 表示碳原子能量, $E(C_m)$ 表示碳管状团簇总能量.

图 5 呈现锯齿型单、双壁管状团簇的 E_b 随长度 k 和管径 p 的变化趋势. 可以看出: 当 $k \leq 2$ 时, 单、双壁管状团簇的 E_b 随管径 p 的增大呈现先增加后减小的趋势, 当 $k \geq 3$ 时, 单、双壁管状团簇的 E_b 则随管径 p 的增大而增大; 而一定管径 p 的单、双壁管状团簇的 E_b 随长度 k 的增加而增加, 当 $k \geq 5$ 时, E_b 的增加趋势逐渐稳定, 其结构也愈加稳定.

此外, 图 5 同时给出了利用 PBC 得到的锯齿型 CNTs 的 E_b . 从图 5 还可以看出, CNTs 的 E_b 比相应管状团簇的 E_b 稍大. 例如, $[6, 11]$ 管状团簇的 $E_b = 8.61$ eV, $(6, 0)$ 锯齿型 SWCNT 的 $E_b = 8.88$ eV; $[6, 7]@[12, 6]$ 管状团簇的 $E_b = 8.52$ eV, $(6, 0)@[12, 0]$ 锯齿型 DWCNT 的 $E_b = 8.74$ eV. 这一结果表明, 锯齿型单、双壁 CNTs 比相应的管状团簇更稳定, 管状团簇的 E_b 随长度 k 的增长逐渐接近于 CNTs 的 E_b , 因此管状团簇可能衍生为相应的 CNTs. 此外, 随着管径 p 增大, CNTs 的 E_b 增加并逐渐趋于稳定, 即管径越大, CNTs 越稳定.

3.2.2 热力学稳定性

为进一步探究单、双壁碳管状团簇的稳定性, 我们研究了管状团簇的热力学性质, 图 6(a) 和图 6(b) 分别显示了在 1 个标准大气压下, $T = 300$ K 时, $[6, k]$ 以及 $[5, k+1]@[10, k]$ 管状团簇内能

E_T 、定容热容 C_V 、熵 S 随长度 k 的变化规律. 各个热力学量随着长度 k 的增加均呈线性增大, 说明在一定尺寸范围内, 热力学增量与长度增量成正比. 表明管状团簇逐层生长过程中各管状团簇的几何结构是热力学稳定的. 图 6(c) 和图 6(d) 分别显示了 $[6, 6]$ 和 $[5, 3]@[10, 2]$ 管状团簇在 1 个标准大气压, $T = 300-1500$ K 情况下热力学量的比较. 可以看出随温度的增加, E_T 和 S 一直增加, 符合客观的热力学规律, 而 C_V 在 $T = 900$ K 时到达 500 cal/(mol·K), 之后随温度 T 有微小变化, 这种情况符合 Dulong-Petit 定律^[46]: 当 T 达到某临界温度时, C_V 达到 Dulong-Petit 极限, C_V 与 T 无关, 不随温度的变化而变化. 说明其结构是热力学稳定的.

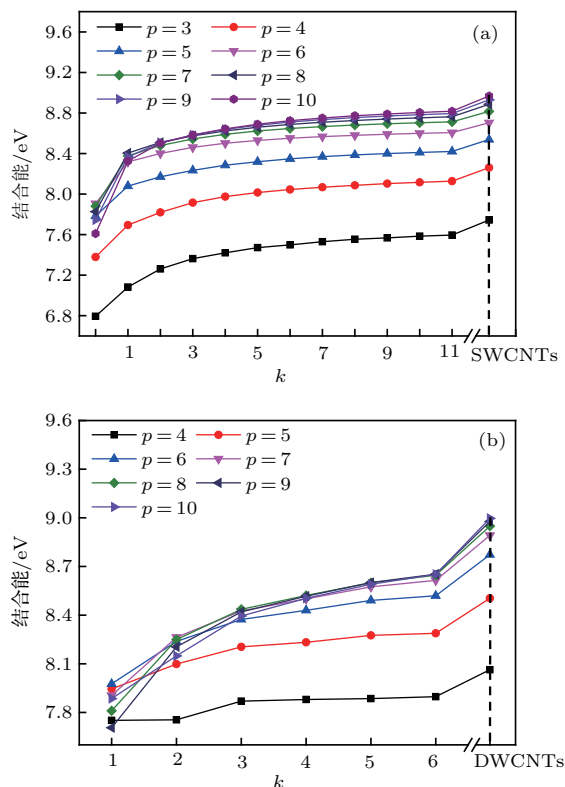


图 5 (网刊彩色) 锯齿型管状团簇和 CNTs 的 E_b . (a) $[p, k]$ 单壁管状团簇的 E_b 随长度 k 、管径 p 的变化及相应 $(n, 0)$ 锯齿型 SWCNTs 的 E_b ; (b) $[p, k+1]@[2p, k]$ 双壁管状团簇的 E_b 随长度 k 、管径 p 的变化及相应 $(n, 0)@[2n, 0]$ 锯齿型 DWCNTs 的 E_b , 其中 $n = p$

Fig. 5. (color online) The E_b of zigzag tubular clusters and CNTs: (a) The change of E_b for single-walled tubular clusters $[p, k]$ with the length k and diameter p and the corresponding $(n, 0)$ zigzag SWCNTs; (b) the change of E_b for the $[p, k+1]@[2p, k]$ double-walled tubular clusters with the length k and the diameter p and the corresponding $(n, 0)@[2n, 0]$ zigzag DWCNTs where $n = p$.

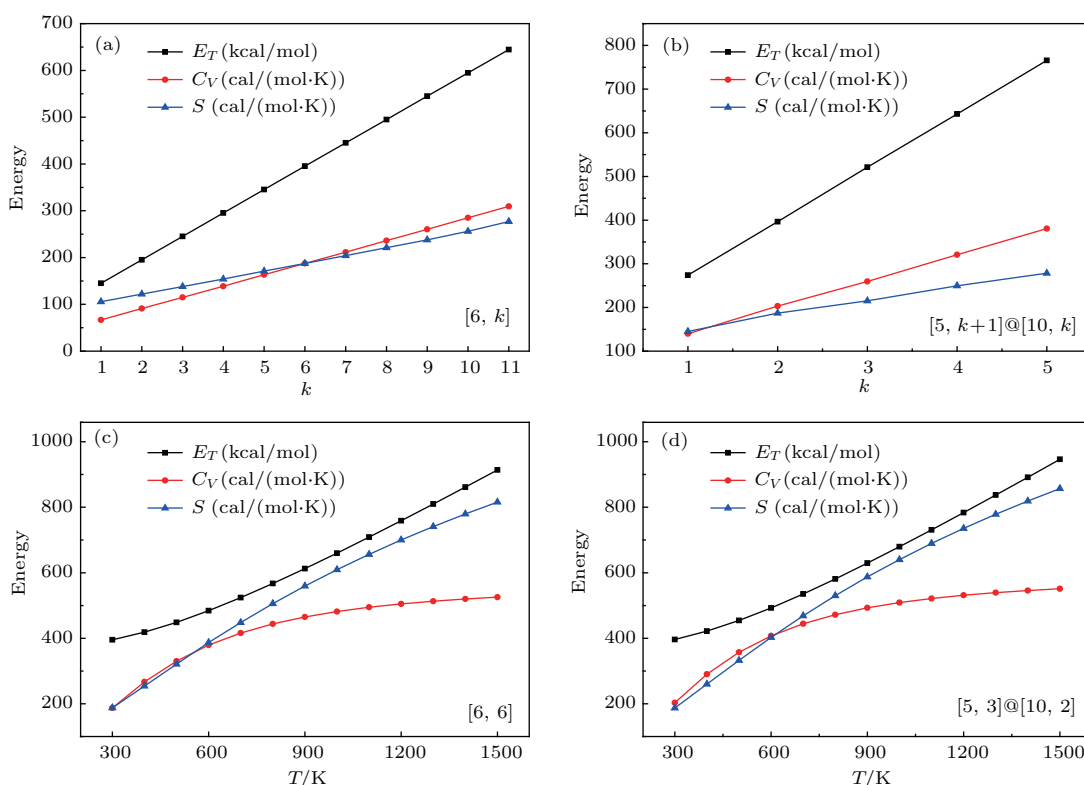


图6 (网刊彩色) (a) $[6, k]$ 单壁管状团簇各热力学量随长度 k 的变化; (b) $[5, k+1]@[10, k]$ 双壁管状团簇各热力学量随 k 的变化; (c) $[6, 6]$ 单壁管状团簇在不同温度下热力学量的变化; (d) $[5, 3]@[10, 2]$ 双壁管状团簇在不同温度下热力学量的变化

Fig. 6. (color online) The change of thermodynamics for (a) single-walled tubular clusters $[6, k]$, and (b) double-wall tubular clusters $[5, k+1]@[10, k]$ with the length k increasing; the change of thermodynamic at different temperatures for (c) single-walled tubular clusters $[6, 6]$ and (d) double-walled tubular clusters $[5, 3]@[10, 2]$.

3.3 电子特性

3.3.1 团簇的电子特性

为了研究管状团簇的电子特性, 本文计算了能隙 (E_g) 和费米能级 (E_F), 其中 E_g 和 E_F 分别被定义为

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}, \quad (2)$$

$$E_F = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2, \quad (3)$$

式中 E_{HOMO} , E_{LUMO} 分别为最高占据分子轨道 (HOMO)、最低未占据分子轨道 (LUMO) 的能量^[47]. 如图7所示, $[6, k]$ 和 $[5, k+1]@[10, k]$ 费米能级附近轨道的能量都随长度 k 的增加逐渐收敛, 接近 E_{HOMO} 或 E_{LUMO} 的值; 同时 E_F , E_g 也随着长度 k 的增加达到相对稳定状态, 其中 $[5, k+1]@[10, k]$ 的 E_F , E_g 表现为振荡收敛. 例如, $[6, k]$ 的 E_F 逐渐稳定在 -4.6 eV 接近于 $(8, 0)$ 的 E_F 值 -4.533 eV, E_g 逐渐稳定在 0.1 eV, 趋近于 $(6, 0)$ 的 E_g ; $[5, k+1]@[10, k]$ 的 E_F 逐渐稳定在 -4.2 eV, 接近于 $(5, 0)@(10, 0)$ 的 E_F 值 -4.445 eV, $[5, k+1]@[10, k]$ 的 E_g 振荡下降到 0.7 eV, 接近于

$(5, 0)@(10, 0)$ 的 E_g . 从计算结果可发现, 其余 $[p, k]$ 和 $[p, k+1]@[2p, k]$ ($p = 3, \dots, 10$) 同样遵循上述团簇的电子特性的变化规律.

3.3.2 CNTs 的电子特性

图8显示了锯齿型SWCNTs, DWCNTs的能带图, 费米能级 E_F 在 0 eV 处. 结果表明, 对SWCNTs, 当 $n = 3, 4, 6$ 时, 在布里渊区中, 价带与导带在费米能级附近相交, 且交点逐渐由 Γ 点向 X 点移动, 并向费米能级处移动, 呈现金属性; 当 $n = 5, 7, 8, 9, 10$ 时, 价带与导带之间存在带隙, 其中 $n = 9$ 时, 带隙较小, 表现为窄带隙半导体. 对 $(n, 0)@(2n, 0)$ 锯齿型DWCNTs, 当管径较小时, 在沿 Γ - X 方向的布里渊区中, 价带或导带越过费米能级, 电子活动较自由, 呈现金属性, 如 $(4, 0)@(8, 0)$ 和 $(5, 0)@(10, 0)$; 当管径较大时, 价带、导带分居费米能级两侧, 有明显带隙. 分析能带结构的整体趋势, 发现价带与导带有不同程度的简并, 同时, 随着管径的增大, 费米能级上下的价带和导带逐渐向费米能级聚拢.

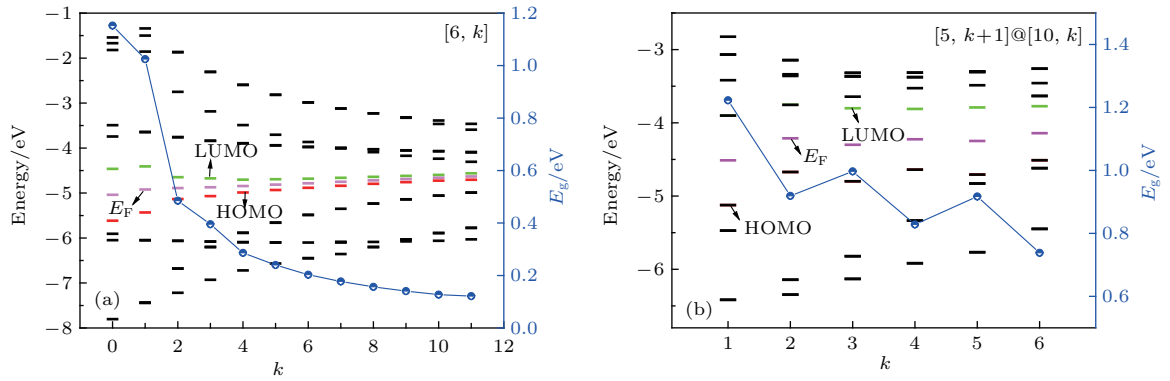


图7 (网刊彩色) 锯齿型单、双壁管状团簇的能隙, 费米能级和其能级附近的轨道能量 (HOMO-5, ..., HOMO, LUMO, ..., LUMO+5) 随长度 k 的变化 (a) 单壁团簇 $[6, k]$; (b) 双壁团簇 $[5, k+1]@[10, k]$

Fig. 7. (color online) Energy gaps, Fermi energies, and energy levels nearby frontier orbital (HOMO-5, ..., HOMO, LUMO, ..., LUMO+5) of (a) singlewalled tubular cluster $[6, k]$ and (b) double walled tubular cluster $[5, k+1]@[10, k]$.

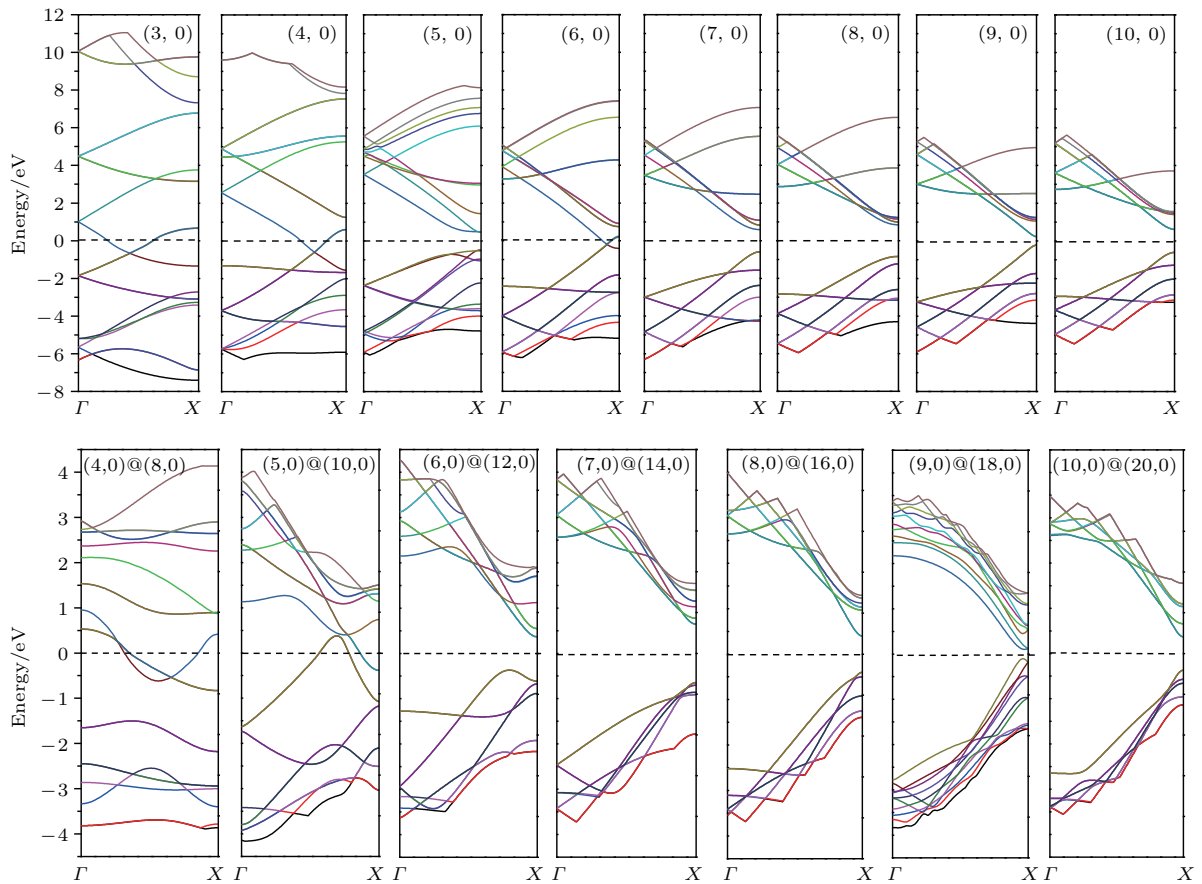


图8 (网刊彩色) 锯齿型单、双壁碳纳米管 $(n, 0)$ 和 $(n, 0)@(2n, 0)$ 的能带结构图

Fig. 8. (color online) Energy band structure (dispersion along $\Gamma-X$ directions of Brillion zone) of the zigzag SWCNTs $(n, 0)$ and DWCNTs $(n, 0)@(2n, 0)$.

表1给出了锯齿型单、双壁CNTs的最高占据晶体轨道(HOCO)、最低未占据晶体轨道(LUCO)及带隙值, 图9(a)给出锯齿型SWCNTs, DWCNTs的HOCO, LUCO和最小直接带隙随纳米管手性指数 n 的变化. 由图9与表1结合可以发现: SWCNTs的带隙在 $3q, 3q+1$ 和 $3q+2$ ($q = 2, 3, 4, 5, 6$)

的重复区间振荡; 且在 $3q+2$ 具有最大带隙, $3q$ 具有最小带隙, 例如 $(8, 0), (11, 0), (14, 0), (17, 0), (20, 0)$ 的带隙分别为 1.687, 1.488, 1.179, 0.975, 0.835 eV; 而 $(6, 0), (9, 0), (12, 0), (15, 0), (18, 0)$ 的带隙分别为 0.012, 0.433, 0.245, 0.151, 0.112 eV. 即锯齿型SWCNTs, 当 $n = 3q$ 时, 其存在一个较小

的带隙, 具有金属性或窄带隙半导体特性; 当 $n \neq 3q$ 时, 其存在较大的带隙, 具有半导体特性, 且在区间中带隙大小的顺序为 $3q + 2 > 3q + 1 > 3q$, 与实验测量^[48] 结果非常接近. 特别的, 由于曲率效应^[22,23] 的影响, 小管径 (4, 0) 锯齿型 SWCNTs 呈现较强的金属性.

表 1 锯齿型单、双壁碳纳米管的电子特性
Table 1. The electronic characteristics of zigzag SWCNTs and DWCNTs.

CNTs	HOCO /eV	LUCO /eV	Max direct gap/eV	Min direct gap/eV
(3,0)	-5.231	-6.519	2.948	0.004
(4,0)	-5.016	-6.195	3.937	0.00004
(5,0)	-5.740	-5.012	5.897	0.728
(6,0)	-4.533	-4.905	5.889	0.012
(7,0)	-5.191	-3.993	6.580	1.198
(8,0)	-5.312	-3.625	6.066	1.687
(9,0)	-4.560	-4.162	6.354	0.433
(10,0)	-5.081	-3.828	5.937	1.253
(11,0)	-5.127	-3.639	6.172	1.488
(12,0)	-4.551	-4.306	5.922	0.245
(13,0)	-4.991	-3.937	6.048	1.054
(14,0)	-5.022	-3.843	5.884	1.179
(15,0)	-4.531	-4.380	5.999	0.151
(16,0)	-4.927	-4.025	5.844	0.902
(17,0)	-4.947	-3.972	5.955	0.975
(18,0)	-4.528	-4.416	5.845	0.112
(19,0)	-4.875	-4.091	5.910	0.784
(20,0)	-4.891	-4.056	5.834	0.835
(4,0)@(8,0)	-4.301	-5.365	1.199	0.003
(5,0)@(10,0)	-4.061	-4.828	2.757	0.049
(6,0)@(12,0)	-4.591	-3.781	3.786	0.986
(7,0)@(14,0)	-5.258	-3.950	4.999	1.308
(8,0)@(16,0)	-4.895	-4.091	5.249	0.804
(9,0)@(18,0)	-4.551	-4.343	4.952	0.210
(10,0)@(20,0)	-4.925	-4.183	5.278	0.742
(11,0)@(22,0)	-4.756	-4.102	4.725	0.654
(12,0)@(24,0)	-4.728	-4.510	3.956	0.218
(13,0)@(26,0)	-4.679	-4.296	5.358	0.383

对由 $(n, 0)$ 和 $(2n, 0)$ 锯齿型 SWCNTs 嵌套得到的 $(n, 0)@(2n, 0)$ 锯齿型 DWCNTs, 带隙具有

$3q - 2, 3q - 1$ 和 $3q$ 的振荡重复区间, 其中 $q = 3, 4$, 可以看出在每个区间中, $3q - 2$ 具有最大的带隙, 而 $3q$ 具有最小带隙, 如 $(7, 0)@(14, 0), (10, 0)@(20, 0)$ 的带隙分别为 1.308 和 0.742 eV; 而 $(9, 0)@(18, 0), (12, 0)@(24, 0)$ 的带隙分别为 0.210 和 0.217 eV, 与 SWCNTs 不同. 对 $(n, 0)@(2n, 0)$ 锯齿型 DWCNTs, 我们发现它不仅保留了 SWCNTs 的性质, 而且当 $n = 3q$ 时具有金属性且为间接带隙; 当 $n \neq 3q$ 时具有半导体特性且为直接带隙, 且带隙随管径的增加而减小. 当管径较大时, 两个金属性 SWCNTs 嵌套得到金属性的 DWCNTs, 两个半导体性的 SWCNTs 得到半导体性的 DWCNTs. 由于曲率效应对 CNTs (特别是锯齿型) 的影响, 当管径较小时, 电子特性与之相反, 如 $(4, 0)@(8, 0)$ 和 $(5, 0)@(10, 0)$ 呈现金属性, 而 $(6, 0)@(12, 0)$ 的带隙为 0.986 eV, 表现出明显的半导体特性. 根据这一特性, 人们可以有选择地对锯齿型 CNTs 进行组装, 使其具有不同电子特性, 以满足其实际需求.

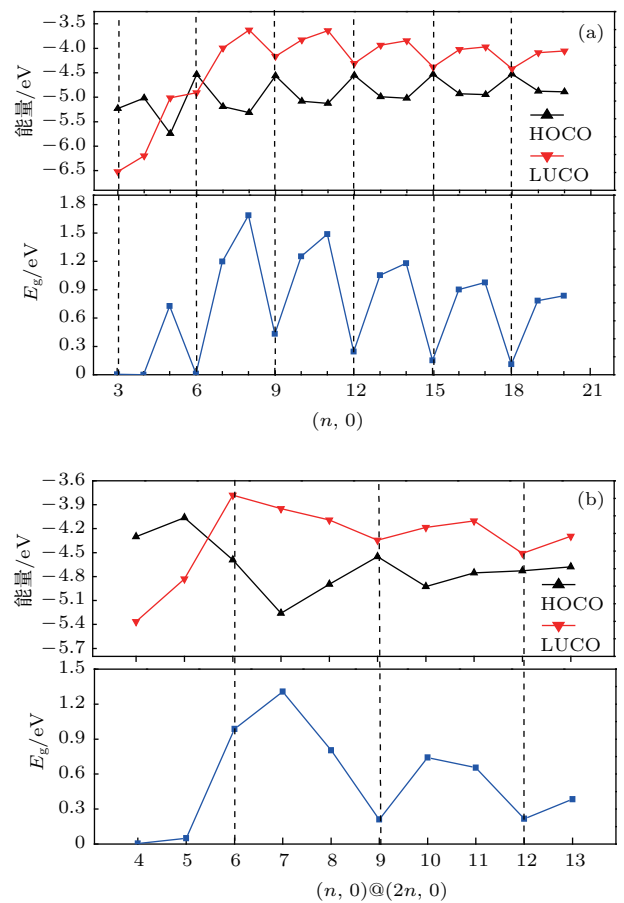


图 9 (网刊彩色) 锯齿型单、双壁 CNTs 的 HOCO, LUCO 和带隙随 n 的变化 (a) SWCNTs; (b) DWCNTs

Fig. 9. (color online) The change of HOCO, LUCO and band gap of zigzag (a) SWCNTs and (b) DWCNTs as n increase.

为深入研究锯齿型单、双壁CNTs的电子特性, 计算了CNTs的总态密度(TDOS)和分态密度(PDOS). 图10中列出了(6, 0), (8, 0), (18, 0)锯齿型SWCNTs和(9, 0)@(18, 0)锯齿型DWCNTs的DOS分布, 其中费米能级位于0 eV处. 从图10可以看出, 较大管径CNTs的DOS在费米能级附近分布比较小管径CNTs的DOS在费米能级附近的

分布更加密集, 如(6, 0), (8, 0)和(18, 0)锯齿型SWCNTs, 随着管径的增大, DOS分布向费米能级靠拢. 同时, 在费米能级附近s轨道的PDOS几乎为0, 只有在-5 eV以下和5 eV以上才出现一些峰值, 这表示费米能级附近的能带中基本不含s轨道成分.

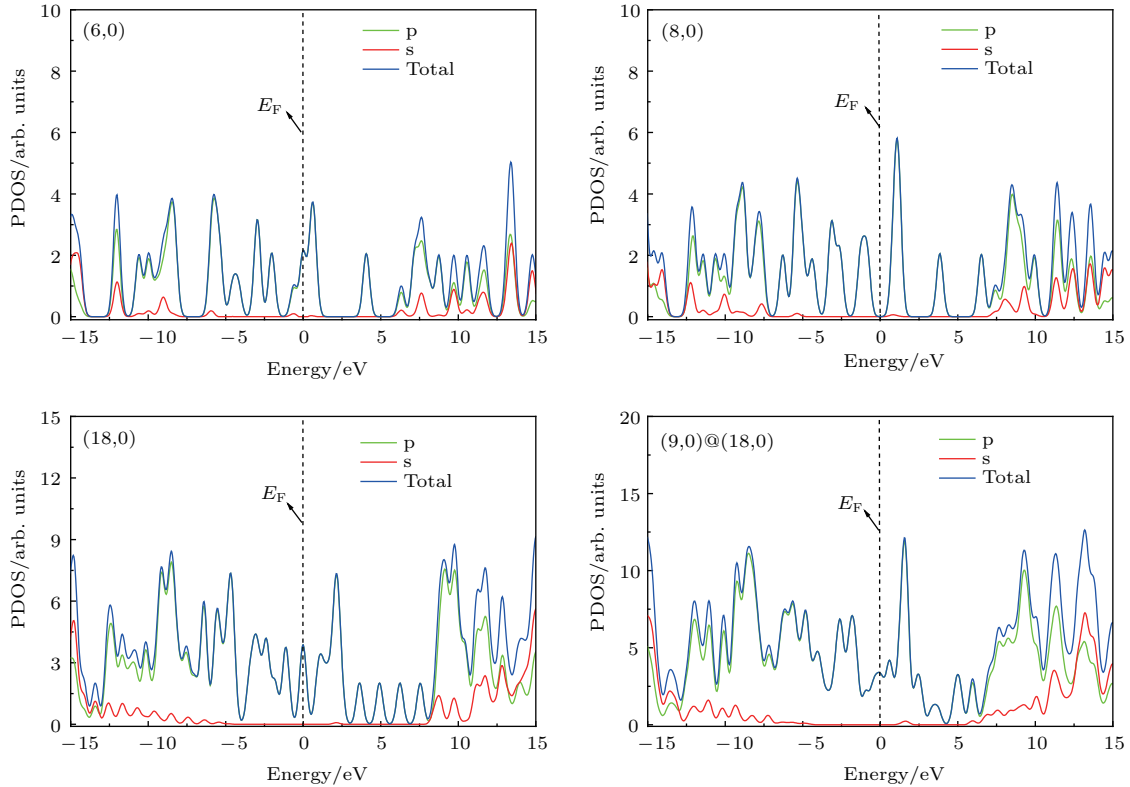


图10 (网刊彩色) 锯齿型单、双壁碳纳米管的DOS分布图

Fig. 10. (color online) The TDOS and PDOS of the (6, 0), (8, 0), (18, 0) SWCNTs and (9, 0)@(18, 0) DWCNTs. The Fermi level is set as zero.

通过分析锯齿型单、双壁碳纳米管的DOS图和PDOS图, 进一步研究其能带分布和成分, 可以看出管径越大费米能级附近的能带分布越密集, 但是费米能级附近能带的成分与管径无关. 作为能带的可视化结果, DOS进一步说明由于DWCNTs层间存在的耦合效应^[49,50]使能带分裂, 导致DWCNTs的能级简并度降低, 因而DWCNTs的带隙变小. 这就是(18, 0)和(9, 0)@(18, 0)的能隙要比(9, 0)的能隙要小的原因.

4 结 论

本文通过DFT方法研究了锯齿型SWCNTs, DWCNTs的结构衍生和电子特性, 结论如下.

1) 由于管状团簇的核包含有五边形缺陷, 可以作为CVD方法的生长点, 因而控制这种缺陷的形成是锯齿型CNTs生长的关键因素. 在实验中CNTs生长需要找到有效的模板或催化剂得到相应的配体, 通过弥补缺陷使得团簇外延生长.

2) 当 $k \leq 2$ 时, 管状团簇通过全局重构的方式逐层生长; 当 $k > 2$ 时, 管状团簇通过局部重构方式逐层生长. 管状团簇的内能 E_T 、熵 S 和定容热容 C_V 随 k 的增加均呈线性增大; 随着温度 T 的增加内能 E_T 和熵 S 呈非线性增加, 而 C_V 则符合Dulong-Petit定律. 管状团簇平均结合能 E_b 随 k 增加并逐渐趋近于相应CNTs的 E_b .

3) 当 $n = 3q$ (q 为整数)时, 具有金属性或窄带隙半导体性质; 当 $n \neq 3q$ 时, 具有半导体性质, 且

带隙随管径的增大而减小。而对于 $(n, 0)@(2n, 0)$ 锯齿型 DWCNTs, 管径较大时, 两个金属性 SWCNTs 嵌套, 得到金属性的 DWCNTs, 而两个半导体性的 SWCNTs 嵌套得到半导体性的 DWCNTs; 当管径较小时, 与之相反。

参考文献

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Iijima S, Ichihashi T 1993 *Nature* **364** 603
- [3] Peng L M, Zhang Z L, Xue Z Q, Wu Q D, Gu Z N, Pettifor D G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3249
- [4] Rao A M, Richter E, Bandow S, Chase B, Eklund P C, Williams K A, Fang S, Subbaswamy K R, Menon M, Thess A, Smalley R E, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1997 *Science* **275** 187
- [5] Alvarez L, Righi A, Guillard T, Rolsa S, Anglaret E, Laplazea D, Sauvajolaet J L 2000 *Chem. Phys. Lett.* **316** 186
- [6] Burda C, Chen X B, Narayanan R, El-Sayed M A 2005 *Chem. Rev.* **105** 1025
- [7] Che J, Cagin T, Goddard W 2000 *Nat. Nanotech.* **11** 2083
- [8] Gong X F, Wang Y, Ning X J 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 468
- [9] Wang X, Zheng F, Lu J, Bai J M, Wang Y, Wei F L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017505 (in Chinese) [王璇, 郑富, 芦佳, 白建民, 王颖, 魏福林 2011 物理学报 **60** 017505]
- [10] Fan J, Wan M, Zhu D, Chang B, Pan Z, Xie S 1999 *J. Appl. Polym. Sci.* **74** 2605
- [11] Kuzumaki T, Ujiie O, Ichinose H, Ito K 2000 *Adv. Eng. Mater.* **2** 416
- [12] Service R F 1999 *Science* **285** 682
- [13] Collins P G 1997 *Science* **278** 100
- [14] Tans S J, Verschueren A R M, Dekker C 1998 *Nature* **393** 49
- [15] Ma W, Liu L, Yang R, Zhang T, Zhang Z, Song L, Ren Y, Shen J, Niu Z, Zhou W, Xie S 2009 *Adv. Mater.* **21** 603
- [16] Lin Y M, Appenzeller J, Chen Z, Chen Z G 2005 *IEEE Electr. Dev. Lett.* **26** 823
- [17] Ding L, Tselev A, Wang J, Yuan D, Chu H, McNicholas T P, Li Y, Liu J 2009 *Nano Lett.* **9** 800
- [18] de Volder M F, Tawfick S H, Baughman R H, Hart A J 2013 *Science* **339** 535
- [19] Shulaker M M, Hills G, Patil N, Wei H, Chen H Y, Wong H S, Mitra S 2013 *Nature* **501** 526
- [20] Hatta N, Murata K 1994 *Chem. Phys. Lett.* **217** 393
- [21] Morales A M, Lieber C M 1998 *Science* **279** 208
- [22] Ajayan P M 1999 *Chem. Rev.* **99** 1787
- [23] Popov V N 2004 *New J. Phys.* **6** 279
- [24] Odom T W, Huang J L, Kim P, Lieber C M 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 2794
- [25] Zhao J, Park H, Han J, Lu J P 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 4227
- [26] Ding J W, Yan X H, Cao J X, Yang B Q 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** L439
- [27] Fischer J E, Johnson A T 1999 *Curr. Opin. Solid St. M.* **4** 28
- [28] Luo J H, Zhang X B, Yu L, Cheng J P, Mi Y H, Liu F 2006 *J. Mater. Sci.-Eng.* **24** 561 (in Chinese) [罗君航, 张孝彬, 李昱, 程继鹏, 糜裕宏, 刘芙 2006 材料科学与工程学报 **24** 561]
- [29] Liu B C, Lyu S C, Jung S I, Kang H K, Yang C W, Park J W, Park C Y, Lee C J 2004 *Chem. Phys. Lett.* **383** 104
- [30] Cheng H M, Li F, Su G, Pan H Y, He L L, Sun X, Dresselhaus M S 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3282
- [31] Yao Y, Feng C, Zhang J, Yao Y G, Feng C Q, Zhang J, Liu Z F 2009 *Nano Lett.* **9** 1673
- [32] Yang F, Wang X, Zhang D, Yang J, Luo D, Xu Z, Wei J, Wang J Q, Xu Z, Peng F, Li X, Li R, Li Y, Li M, Bai X, Ding F, Li Y 2014 *Nature* **510** 522
- [33] Yang F, Wang X, Zhang D, Qi K, Yang J, Xu Z, Li M, Zhao X, Bai X, Li Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 8688
- [34] Yang F, Wang X, Li M, Liu X, Zhao X, Zhang D, Zhang Y, Yang J, Li Y 2016 *Acc. Chem. Res.* **49** 606
- [35] Kiang C H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 4763
- [36] Yu X, Zhang J, Choi W, Choi J Y, Kim J M, Gan L, Liu Z 2010 *Nano Lett.* **10** 3343
- [37] Lu X X, Hu Z 2012 *Compos. Part B: Eng.* **43** 1902
- [38] An W, Shao N, Bulusu S, Zeng X C 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 084301
- [39] Jensen F, Toftlund H 1993 *Chem. Phys. Lett.* **201** 89
- [40] Jensen F, Koch H 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 3213
- [41] Wu H S, Jia J F, Xu X H 2004 *Acta Chim. Sin.* **62** 105
- [42] Galli G, Gygi F, Golaz J C 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1860
- [43] Chen Z, Heine T, Jiao H, Hirsch A, Thiel W, Schleyer P 2004 *Chem.-Eur. J.* **10** 963
- [44] Lu X, Chen Z 2006 *Chem. Rev.* **105** 3643
- [45] Jin Y F, Hao C 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 2875
- [46] Nose S 1991 *Prog. Theor. Phys. Supp.* **103** 1
- [47] Liu Z F, Zhu H J, Chen H, Liu L R 2011 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **27** 2079
- [48] Ouyang M, Huang J L, Cheung C L, Lieber C M 2001 *Science* **292** 702
- [49] Ding J W, Yan X H, Cao J X 2002 *Phys. Rev. B* **66** 429
- [50] Liu X H, Zhu C C, Zeng F G, He Y N, Bao W X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2830 (in Chinese) [刘兴辉, 朱长纯, 曾凡光, 贺永宁, 保文星 2006 物理学报 **55** 2830]

Structural derivative and electronic properties of zigzag carbon nanotubes*

Liu Ya-Nan Lu Jun-Zhe Zhu Heng-Jiang[†] Tang Yu-Chao Lin Xiang
Liu Jing Wang Ting

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

(Received 13 January 2017; revised manuscript received 18 February 2017)

Abstract

It is well known that carbon nanotubes (CNTs) have received much attention since they were discovered. With the rapid development of carbon-based electronics and quantum computers, CNTs are required to have their unique physical and chemical properties in many fields. However, due to their uncertain mechanism of growth, it is difficult to achieve high production of CNTs with certain controlled structures. In this paper, we construct the nuclei of specific single- and double-walled zigzag CNTs and study their structural derivatives and electronic properties by using the density functional theory. According to the study of carbon clusters, we find some stable cage-like clusters containing zigzag structure which can be used as the nucleus of the corresponding single-walled CNTs. The nucleus of the double-walled CNTs is composed of the corresponding nucleus of single-walled CNTs.

It is possible to obtain a tubular cluster by optimizing the structure of the nucleus with accumulating carbon atoms at one end. The results show that the pentagonal structure plays a key role in the growing of tubular clusters. We find that the tubular clusters are grown in the form of global reconstruction when the clusters are short, but grown by local reconstruction when the clusters are longer. It can provide a theoretical reference to realize numerous CNTs with certain structures. Furthermore, the average binding energy (E_b) of tubular clusters is studied, and we find that their E_b is more and more stable and then close to the corresponding CNTs. At the same time, the study of the thermodynamic quantities of tubular clusters shows that their structures are thermodynamically stable.

In addition, the infinite zigzag CNTs can be obtained by using the periodic boundary conditions. Furthermore, the energy bands and density of states are calculated to study their electronic properties. The results show that the energy band structures of zigzag CNTs are closely related to the chiral index n . For zigzag CNTs $(n, 0)$ and $(n, 0)@(2n, 0)$, they show a metal property or narrow band gap semiconductor when $n = 3q$ (q is an integer); when $n \neq 3q$, they show a wide band gap semiconductor, and the band gap decreases with the diameter increasing. It is interesting that the two metallic single-walled CNTs (SWCNTs) are nested to obtain metallic double-walled (CNTs) DWCNTs, while the two semiconducting SWCNTs are nested to obtain semiconducting DWCNTs. However, due to the obvious curvature effect, small-diameter CNTs $(4, 0)$, $(4, 0)@(8, 0)$ and $(5, 0)@(10, 0)$ show the metal properties but CNT $(6, 0)@(12, 0)$ shows the obvious semiconductor property.

Keywords: zigzag carbon nanotubes, structural derivative, electronic properties

PACS: 36.40.-c, 78.67.Ch, 73.22.-f

DOI: 10.7498/aps.66.093601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11464044) and the “Mineral Luminescence Materials and their microstructures of Xinjiang” Key Laboratory at University of Education Department of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China (Grant No. KWFG1506).

[†] Corresponding author. E-mail: zhj@xjnu.edu.cn