

# 单向压力对碳纳米管( $6,6$ )晶体电子结构的影响\*

解 研 罗 莹† 刘绍军

(北京师范大学物理系, 北京 100875)

(2007 年 7 月 5 日收到, 2008 年 1 月 3 日收到修改稿)

通过第一性原理计算研究了垂直于碳纳米管轴向的单向压力对碳纳米管( $6,6$ )晶体电子结构特性的影响. 计算研究发现:由碳纳米管( $6,6$ )组成的四方结构晶体( $t$ 相)具有金属特性,电子可以沿碳纳米管管壁运动;在单向压力作用下, $t$ 相发生结构相变形成非成键相.随着压力的进一步增大,碳纳米管间产生键合,形成了成键相;单向压力对碳纳米管( $6,6$ )晶体的能带结构影响主要表现在 $\pi$ 能带和 $\pi^*$ 能带,伴随着单向压力的增加,碳纳米管晶体的电学性质经历从金属到半导体再到活泼金属的转变;非成键相的电子被局域在碳纳米管附近使晶体具有半导体特性,而成键相的电子不仅可以沿着碳纳米管管壁运动,还可以在碳纳米管之间(即成键方向)运动,从而使成键相晶体具有活泼的金属特性.

关键词:碳纳米管晶体,第一性原理计算,金属—半导体转变

PACC:6148,6220,7190

## 1. 引 言

碳纳米管作为 21 世纪最有前途的纳米结构材料和纳米电子器件功能材料,因其独特的力学性质和电学特性而备受人们关注<sup>[1-24]</sup>.由于大量的同类碳纳米管具有形成碳纳米管晶体的趋势,从而人们可以研制各种具有相同半径和手征性的单个碳纳米管组成的碳纳米管晶体<sup>[24]</sup>,这些碳纳米管晶体在半导体器件、探针以及电子器件内部的接点等方面都具有潜在的、广泛的应用价值.随着碳纳米管研究的深入,碳纳米管之间的相互作用、碳纳米管晶体电学和力学性质及外界条件对其性质的影响已成为碳纳米管研究的热点<sup>[6-18]</sup>.在众多外界物理条件中,外加压力无疑是容易引起材料物理性质变化的因素之一,所以近年来外加压力作用对碳纳米管物理性质的影响越来越引起人们的关注<sup>[19-22]</sup>.

理论和实验研究表明,碳纳米管晶体在外加压力的作用下其力学性质和电学特性均发生相应的变化<sup>[9-15]</sup>.Chesnokov<sup>[10]</sup>研究小组将碳纳米管晶体放入带活塞的气缸中进行加压实验,发现碳纳米管横截面从圆形变为椭圆形.Peters 等人<sup>[12]</sup>通过研究碳纳

米管晶体的拉曼位移与压强的关系,得到了在压强为 1.7 GPa 时碳纳米管晶体将发生结构相变的结论.Zhang 等人<sup>[9]</sup>通过分子动力学模拟研究发现,碳纳米管晶体在静水压力的作用下会发生结构相变,相变压强约为几个 GPa.Yildirim 等人<sup>[13]</sup>采用第一性原理,计算研究了在沿垂直于纳米管轴向的超原胞基矢  $a, b$  两个方向上同时施加压力时碳纳米管( $n, 0$ )晶体的稳定结构,发现碳纳米管晶体在外加压力作用下(外加压强约为几个 GPa),沿碳管被拉伸的方向上成键而形成一个新相(称为一维连接相);而后当外界压强增加到几十 GPa 时,碳纳米管晶体形成另一个新相(称为二维连接相).Chernozatonskii 等人<sup>[14]</sup>对几种碳纳米管晶体在静压(几十 GPa)下形成的聚合体进行分子动力学模拟,研究结果表明其电子结构特性取决于碳管中碳原子发生  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化的比例.

虽然人们对压力作用下的碳纳米管晶体物理性质的变化已经作了一些研究,但系统地研究压力对碳纳米管晶体电子结构的影响相对较少.本文通过第一性原理计算,系统地研究了单向外加压力的作用对碳纳米管( $6,6$ )晶体的结构与电子结构的影响.

\* 国家自然科学基金(批准号:60471034)和国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(批准号:10576004)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: luoying@bnu.edu.cn

## 2. 研究模型及计算方法

本文研究的碳纳米管晶体是由轴向为无限长的同种单壁碳纳米管阵列组成. 在垂直于碳纳米管轴向的  $xoy$  平面内, 碳纳米管(6,6)周期性排列成四方点阵, 形成了碳纳米管晶体的稳定结构. 称其为碳纳米管(6,6)晶体的  $t$  相, 其对称性为  $D_{4h}$ , 如图 1 所示. 由于碳纳米管(6,6)晶体的  $t$  相是一种稳定存在的晶体结构<sup>[6]</sup>, 且其超原胞体积比它的六角密排超原胞的体积大, 故在外加压力作用下, 可以使  $t$  相发生较大形变, 从而使其物理性质在外加压力的作用下发生较大的变化. 此外, 文献[13]和[14]分别用第一性原理和分子动力学的方法, 计算研究了具有六角结构的碳纳米管(6,6)晶体在压力的作用下形成的新的稳定结构和电子特性. 因此本文选择碳纳米管(6,6)晶体的  $t$  相作为研究对象, 计算在单向压力的作用下  $t$  相物理性质的变化, 以便系统地研究和比较碳纳米管(6,6)组成的不同结构晶体在压力作用下其物理性质的变化.

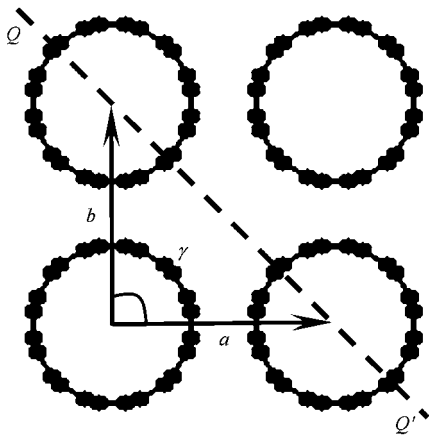


图 1 碳纳米管(6,6)晶体的  $t$  相

第一性原理计算利用 VASP 软件包<sup>[25]</sup>进行, 采用投影缀加波赝势方法(PAW)<sup>[26]</sup>, 交换关联用局域密度近似(LDA). 规定沿碳纳米管轴向方向为  $z$  轴方向, 图 1 中超晶格基矢  $a$  沿  $x$  方向,  $b$  沿  $y$  方向. 每一个超原胞中有一个碳纳米管(6,6), 包含 24 个碳原子. 超晶格常数  $a = b = d + \Delta t$  (其中  $d$  为碳管直径,  $\Delta t$  为管间距),  $z$  方向取一个最小重复单元的长度  $c = 2.46 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ).

在计算模拟中, 施加外加压力的方式通常是按一定要求改变原子的位置, 达到给材料施以外加压

力的目的. 例如, Dag 等人<sup>[15]</sup>在研究平行或交叉的碳纳米管结受到单向压力作用时, 首先是固定该结上下两排原子的位置, 并使其他原子弛豫, 然后再减小固定原子的相对距离来达到加压的目的. Yildirim 等人<sup>[13]</sup>则通过改变超晶格常数和两个基矢  $a$  和  $b$  的夹角  $\gamma$ , 达到对碳纳米管晶体施加压力的目的. 本文研究单向压力作用下碳纳米管晶体物理性质的变化. 采用的方法是首先改变碳纳米管(6,6)晶体四方结构的超晶格常数, 并优化其结构, 计算其总能以便得到它在没有外加压力作用下的稳定结构, 即  $t$  相. 在此基础上通过改变超原胞的位形, 即两个基矢  $a$  和  $b$  的夹角  $\gamma$  (见图 1), 实现给  $t$  相施加单向压力, 单向压力的方向为图 1 中  $QQ'$  的方向. 在计算过程中首先改变夹角  $\gamma$ , 保持超晶格常数  $a$  和  $b$  不变, 且使所有原子弛豫, 计算其相应的超原胞总能量. 然后保持对应于超原胞总能量有极小值的夹角  $\gamma$  不变, 而对其他参数如  $a, b, c$  和所有原子的位置进行优化, 以便得到在单向压力作用下碳纳米管晶体形成的稳定的、新的结构.

采用 Monkhorst-Pack 网格<sup>[27]</sup> ( $7 \times 7 \times 29$ ) 设置第一布里渊区中的不可约  $k$  点 (共 375 个) 作布里渊区积分, 平面波基函数的截断能量取 400 eV, 以保证能量计算误差小于 0.5 meV/atom. 在此基础上, 计算了  $t$  相和加压后出现的各相处于平衡态的超原胞晶格常数、总能量、结合能、硬度、态密度、能带结构和电荷密度分布等物理量. 本文采用公式  $E_c(a_0) = E(a_\infty) - E(a_0)$  计算各相处于平衡态的结合能.  $E_c(a_0)$  表示各相平均每个超原胞的结合能,  $a_0$  为平衡态的超晶格常数;  $E(a_\infty)$  为超晶格常数趋于无穷大时每个超原胞的总能量, 即各个相中孤立碳纳米管的总能量. 计算时, 逐渐增大超晶格常数, 直到各相超原胞总能量随超晶格常数的变化小于计算所需要的能量误差, 就可以将此时的超晶格常数对应的超原胞总能量作为孤立碳纳米管的总能量. 本文此超晶格常数取为  $45 \text{ \AA}$ ;  $E(a_0)$  为各相处于平衡态的超原胞总能量. 选择高对称线上的  $k$  点做能带结构的计算, 每条对称线上平均分布 20 个  $k$  点.

## 3. 计算结果与讨论

首先计算了碳纳米管(6,6)晶体在没有外加压力作用下的稳定结构, 即  $t$  相, 计算得到  $t$  相超原胞

的超晶格常数、总能量、结合能与硬度等物理量列于表 1.  $t$  相超晶格常数、结合能的计算结果分别为  $11.46 \text{ \AA}$   $0.12 \text{ eV/unit cell}$ , 与文献 [6] 计算结果超晶格常数为  $11.50 \text{ \AA}$ , 结合能为  $0.11 \text{ eV/unit cell}$  非常相近. Popov 等人 [16] 通过理论计算发现了碳纳米管晶体的体模量与碳管的直径有关. 当碳管直径为  $12 \text{ \AA}$  时, 它们形成晶体的体模量最大, 为  $38 \text{ GPa}$ . 而后 Sharma 等人 [17] 的 X 射线衍射测量碳纳米管晶体 ( $11, 11$ ) 的体模量为  $34 \text{ GPa}$ , 与 Popov 的理论值符合得很好. Reich 等人 [18] 计算的碳纳米管 ( $6, 6$ ) 六角结构晶体的体模量为  $37 \text{ GPa}$ . 本文计算的  $t$  相的硬度为  $30.31 \text{ GPa}$ , 与这些结果同属一个量级.

表 1 碳纳米管晶体 ( $6, 6$ ) 相、非成键相和成键相处于平衡态的超晶格参数, 超原胞体积  $V$ 、总能量  $E$ 、结合能  $E_c$ 、硬度  $S$  及相变压强  $P_c$ .

	$a = b/\text{\AA}$	$\gamma(^{\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	$E(\text{eV/unit cell})$	$E_c(\text{eV/unit cell})$	$S/\text{GPa}$	$P_c/\text{GPa}$
$t$ 相	11.46	90.0	323.01	-239.72	0.12	30.31	—
非成键相	11.83	53.0	275.16	-239.73	0.24	20.46	1.72
成键相	12.45	37.4	231.55	-238.14	1.75	90.88	7.82

计算研究发现, 碳纳米管 ( $6, 6$ ) 晶体  $t$  相在单向压力的作用下, 碳纳米管横截面从圆形变成椭圆形, 当压强加大到约为  $1.72 \text{ GPa}$  时, 碳纳米管 ( $6, 6$ ) 晶体形成了一个新的相, 称这个相为非成键相. 而随着单向压力的继续增加, 超原胞总能量增加, 且超原胞的形变加大, 最后在与外加压力垂直方向上的碳纳米管间成键, 晶体变为另一个新相, 称这个相为成键相, 对应的相变压强约为  $7.82 \text{ GPa}$ . 非成键相和成键相的超晶格参数、超原胞总能量、结合能、硬度和相变压强等参数被列于表 1 中. 比较表 1 数据可以看到,  $t$  相和非成键相晶体的相应的物理量比较接近, 而成键相的相应物理量与它们差别很大, 例如, 从  $t$  相、非成键相到成键相, 晶体的超原胞结合能逐渐增加, 成键相的结合能为  $1.75 \text{ eV}$ , 分别比前二者的结合能大  $1.63 \text{ eV}$  和  $1.51 \text{ eV}$ ; 成键相的硬度为  $90.88 \text{ GPa}$ , 分别比前两个相的硬度大了二倍和三倍. 其原因可由计算得到的晶体结构得知,  $t$  相和非成键相的结构比较接近, 碳纳米管彼此之间均没有成键, 其相互作用均是范德瓦尔斯力, 其差别只是组成晶体的碳纳米管的截面分别是圆形和椭圆形, 从而使二者在力学性质上存在不大的差异, 而成键相中碳纳米管的径向发生了较非成键相更显著的形变, 这是成键相超原胞总能量较高的原因. 成键相中, 在碳管被拉伸的方向 (与单向压力垂直的方向) 上, 碳纳米管之间出现了新的键, 从而使其结合能和硬度明显增加. 表 1 中的相变压强与文献 [9, 12, 13] 给出的其他碳纳米管晶体在压力作用下出现的相变压强具有相同的数量级. 与六角结构的碳纳米管 ( $6, 6$ ) 晶体在压力作用下的情况相比, 具有四方结构的碳纳米管 ( $6, 6$ ) 晶体同样出现了结构相变, 但出现了非成键相和成键相两个相, 而文献 [14] 中计算的六角结构的碳纳米管 ( $6, 6$ ) 晶体在压力作用下只出现成键相这

一个稳定结构. 文献 [9, 12, 13, 14] 的工作是通过其他施加外力的方法, 研究了一些扶手椅型和锯齿型碳纳米管晶体的结构相变. 与这些研究结果比较可以看到, 在外加压力的作用下可以使碳纳米晶体发生结构相变, 且晶体发生结构相变所经历的各个相的形貌和物理学性质取决于外加压力的具体方式和组成晶体的碳纳米管的类型. 由此可见, 改变外加压力的大小和作用方式是实现人工控制碳纳米管晶体性质的手段之一.

为了研究单向外加压力对碳纳米管 ( $6, 6$ ) 晶体电学性质的影响, 进一步计算研究了  $t$  相、非成键相和成键相的电子结构.  $t$  相、非成键相与成键相的电子态密度如图 2 所示. 从图 2 中看到两个重要的差别: 第一, 虽然  $t$  相和非成键相的态密度分布相差不大, 但费米能级附近,  $t$  相的态密度约为  $0.09 \text{ states}(\text{eV} \cdot \text{unit cell})$ , 而非成键相的态密度则为零, 因此前者具有金属特性, 而后者具有半导体特性. 尽管  $t$  相和非成键相的结构相差不大, 但它们在非常重要的费米能级附近的态密度分布不同, 从而使其电学性质大为不同, 单向压力的作用使得晶体中碳管的截面从圆形变为椭圆形, 同时也引起了晶体电学性质发生了金属—半导体的转变. 第二, 成键相的态密度与  $t$  相及非成键相有明显不同 (如图 2 所示), 尤其是在费米能级附近的态密度分布差别非常大. 成键相态密度在费米能级处高达  $3.58 \text{ states}(\text{eV} \cdot \text{unit cell})$ , 故成键相晶体具有活泼的金属性质. 由此可知, 外加压力的作用导致晶体的电子特性发生了半导体—活泼金属的转变. 与文献 [14] 中计算的具有六角结构的碳纳米管 ( $6, 6$ ) 晶体在压力作用下的结果相比, 碳纳米管 ( $6, 6$ ) 组成的晶体不论是六角结构, 还是四方结构均出现了电子结构的转变, 但具有六角结构的碳纳米管 ( $6, 6$ ) 晶体的电子结构只出

现从金属到半导体转变<sup>[14]</sup>,而具有四方结构的碳纳米管(6,6)晶体的电子结构出现了从金属到半导体,再到活泼金属的转变.

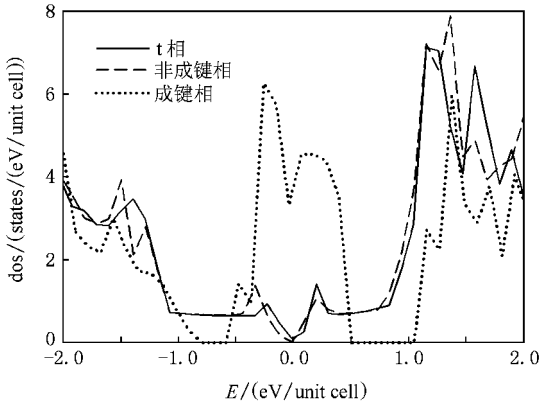


图2 t相、非成键相和成键相的态密度(费米能级在能量为0处)

图3分别给出了三个相的能带结构.没有单向压力作用的t相能带结构如图3(a)所示,其中插图表示t相的第一布里渊区及高对称线的位置.图3(a)表明在 $k_xk_y$ 平面内,费米能级附近没有能带交叠,但在 $k_z$ 方向,对称线 $V-X$ 上,费米能级处存在 $\pi$ 能带和 $\pi^*$ 能带交叠.这说明t相的能带存在被电子填充的半满能带,具有金属导体性质,并且电子沿着管壁运动.

图3(b)是非成键相的能带图,图中插图表示非成键相与成键相的第一布里渊区及高对称线的位置.对于非成键相,在 $k_xk_y$ 平面内, $\Gamma-K$ , $\Gamma-M$ , $\Gamma-T$ 和 $\Gamma-N$ 上都存在较大的能隙. $k_z$ 方向上同样也没有能带交叠,对称线 $\Gamma-A$ 上的能隙为0.43 eV,对称线 $H-K$ 上的能隙约为0.30 eV,对称线 $M-L$ 上能隙为0.10 eV,对称线 $T-S$ 和 $N-W$ 上的能隙分别为0.34 eV和0.29 eV.这说明非成键相,在 $k_xk_y$ 平面和 $k_z$ 方向都不会有电子的运输.非成键相的能带结构表明它具有半导体特性.

图3(c)给出成键相的能带图.图中表明所有高对称线上 $\pi$ 能带和 $\pi^*$ 能带发生了移动, $\pi$ 能带升高了,而 $\pi^*$ 能带下降,在费米能级附近形成了能带交叠.在 $k_xk_y$ 平面内的四条高对称线上, $\Gamma-K$ , $\Gamma-M$ 和 $\Gamma-N$ 上均有带隙,这些带隙均比非成键相相应对称线上的带隙窄,而对称线 $\Gamma-T$ 上在费米能级处有能带交叠,形成半满带,这表明在正空间中二维 $xoy$ 平面内存在某一个方向可以有电子运输.由成键相的结构可以推断这个方向应为碳纳米管间的成键方向.在 $k_z$ 方向上,成键相的对称线 $\Gamma-A$ , $M-L$ , $H-K$ , $S-T$ 和 $N-W$ 上,都存在部分被填充的能带,费米能级在未满带内.成键相的能带结构表明,在 $k_xk_y$ 平面和 $k_z$ 方向均有电子的运输,成键相具有活泼金属的性质.

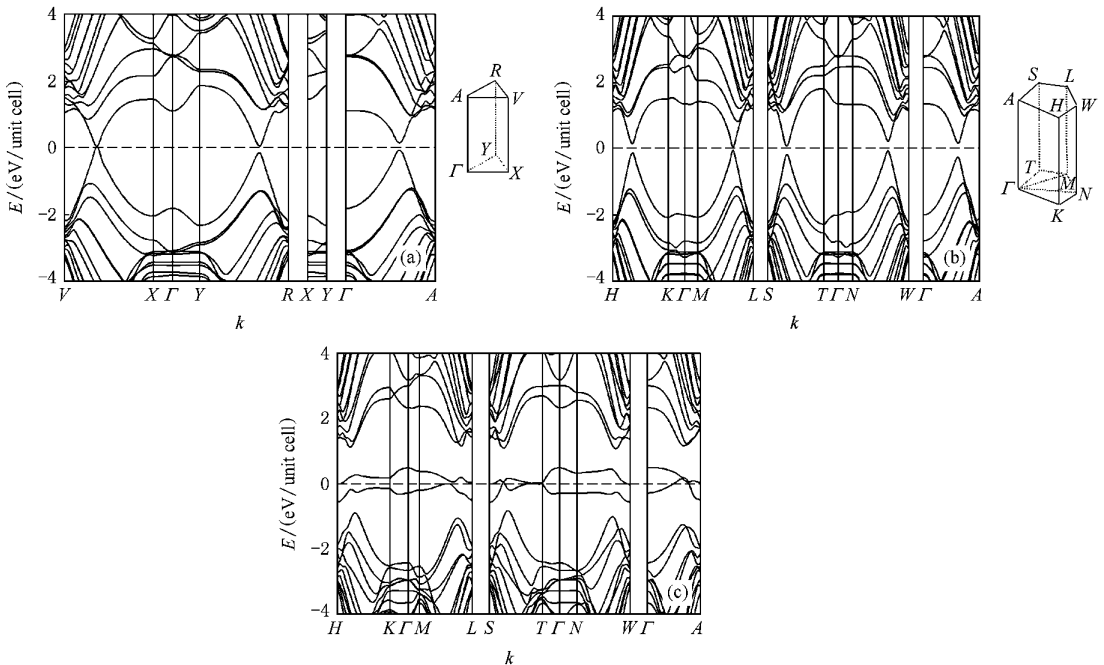


图3 t相(a)非成键相(b)及成键相(c)的能带结构(虚线 $E_f=0$ 为费米能级)

比较图 3(a)(b)和(c)发现,单向压力对碳纳米管(6,6)晶体的能带结构产生的影响主要表现在 $\pi$ 能带和 $\pi^*$ 能带的变化.单向压力使得非成键相能带结构中 $\pi$ 能带和 $\pi^*$ 能带的能隙增加,从而使晶体从金属变成了半导体.随着单向压力的进一步增大,碳纳米管绕其管轴发生了转动,使晶体的总能量达到极小值,且碳纳米管的形变变得更加显著,超原胞中每一个碳原子的杂化轨道在空间的分布发生了变

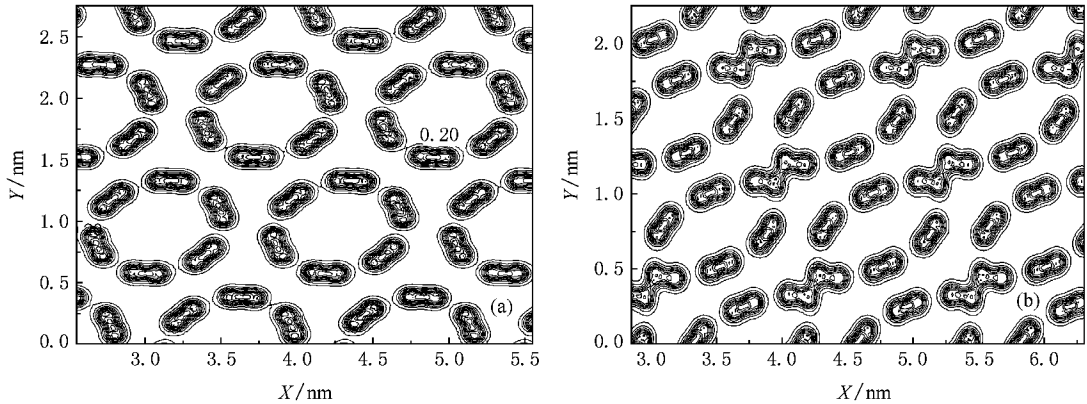


图 4  $xoy$  平面内,非成键相(a)与成键相(b)电荷密度图

图 4 为计算的非成键相和成键相的电荷密度分布.非成键相的电荷密度图(图 4(a))显示:在 $xoy$ 平面内,非成键相的电子是局域在碳纳米管附近的.而成键相电荷密度图(图 4(b))显示:在 $xoy$ 平面内,碳管因受到压力而发生较大形变,在曲率变小的部分电子出现在管内和管外的概率几乎是相等的;在碳管曲率变大的部分,电子聚集在成键的方向上.这是因为外加压力的作用增加了碳管之间的相互作用,使得碳原子轨道杂化发生改变.

根据成键相的能带结构图(图 3(c))可知:在 $T$ 点 $\pi$ 和 $\pi^*$ 能带交于费米面处,表明电子可以在 $xoy$ 平面内运动.在 $xoy$ 平面内,波矢 $k$ 在 $T$ 点时最高价带( $\pi$ 能带)电荷密度的分布,即 $T$ 点最高价带的分电荷密度(partial charge density)分布,如图 5 所示,反映出成键的两个碳纳米管上碳原子之间存在电荷分布,图 5 中 $D$ 点所示.由于单向压力的作用,这两个碳原子轨道分布发生了很大的变化.为了得到两个碳纳米管之间碳原子的杂化方式,需进一步计算其局域态密度.

图 6 是成键相中最近邻碳纳米管之间成键碳原子的局域电子能态密度.可以看出这两个碳原子 $s$ 轨道上的电子态密度的分布几乎相同, $p$ 轨道上的电子态密度的分布也相同,说明两个碳原子具有相

化,从而改变了晶体的能带结构,使得晶体能带结构的 $\pi$ 能带和 $\pi^*$ 能带的能隙减小,最后在多个高对称线上形成能带交叠,使得晶体又从半导体变成了金属.单向压力的方向(如图 1 所示 $QQ'$ 的方向)在 $k$ 空间对应于 $k_x k_y$ 平面上的对称线 $\Gamma-M$ 方向,图 3 表明单向压力对碳纳米管(6,6)晶体的能带结构的影响不仅仅表现在施加压力的方向,而且还表现在 $k_x k_y$ 平面和 $k_z$ 方向.

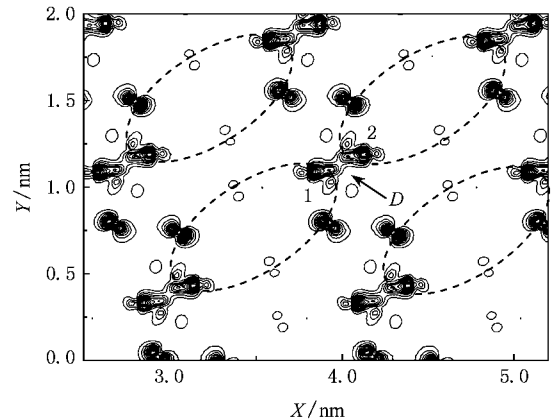


图 5  $xoy$  平面内,成键相 $T$ 点最高价带的分电荷密度(图中虚线勾画出了碳纳米管的形状)

同的杂化方式.从局域态密度分布来看,由于碳原子轨道杂化, $s$ 轨道上的电子占据能量比较低的一些状态,在费米面附近的能量状态上几乎没有来自 $\sigma$ 轨道的电子,而 $p$ 轨道上电子则有着不同于 $s$ 轨道电子的行为,在费米能级以下,参与杂化的 $p$ 轨道电子填入 $\sigma$ 轨道,具有较低的能量,而未参加杂化的 $p$ 轨道电子填入 $\pi$ 轨道,在费米面附近的态密度分布就是 $\pi$ 电子的贡献.碳原子 1(2)(如图 5 所示)的原子轨道杂化后,与其邻近的四个碳原子所成的四个

键中并不都是定域的  $\sigma$  键,还有离域的  $\pi$  键,由此可知,成键相中最近邻两个碳纳米管间成键的两个碳原子的轨道杂化方式介于  $sp^2$ — $sp^3$  之间,在  $xoy$  平面内的  $\pi$  轨道提供了  $\pi$  电子,使得电子可以在这个平面内运动.文献 [14] 指出,在静水压力下,由具有六角结构的碳纳米管(6,6)晶体形成的聚合物中,形变了的碳纳米管之间成键的碳原子为  $sp^3$  杂化,导

致晶体呈半导体特性<sup>[14]</sup>.本文的计算研究表明,在单向压力作用下,由具有四方结构的碳纳米管(6,6)晶体形成的成键相中,最近邻碳纳米管间成键的碳原子的轨道杂化方式介于  $sp^2$ — $sp^3$  之间,正是这种杂化方式的不同导致了本文中的成键相与文献 [14] 中的聚合物在  $xoy$  平面内导电性能的不同,前者为金属导电性而后者为半导体特性.

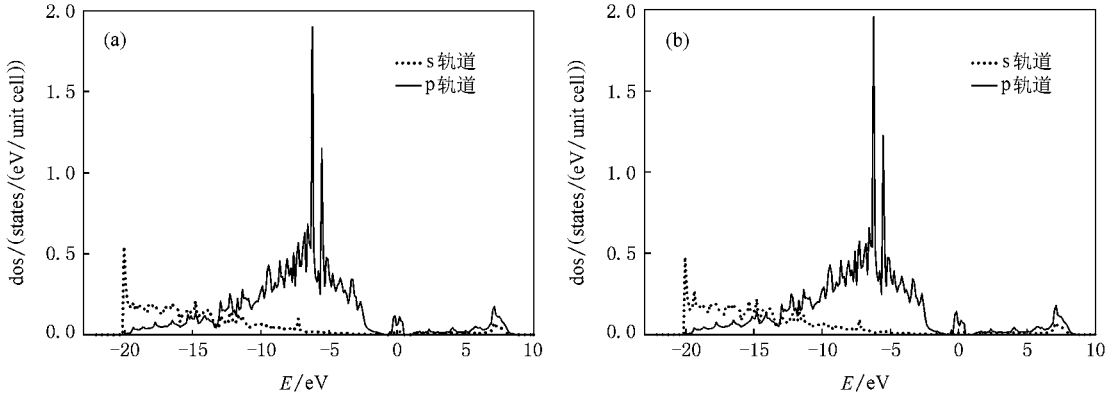


图 6 成键相中最近邻两个碳纳米管之间成键的两个碳原子  $\alpha$  (a) 和原子  $\alpha$  (b) 的局域态密度图(费米能级在能量为 0 处)

## 4. 结 论

本文通过第一性原理计算研究了单向压力作用对碳纳米管(6,6)晶体的结构和电学性质的影响.研究发现碳纳米管(6,6)晶体的  $t$  相在单向压力的作用下能够发生结构相变,分别形成了非成键相和成键相.

在外加单向压力作用下, $t$  相的电子特性发生了转变.单向压力对碳纳米管(6,6)晶体的能带结构产生的影响主要表现在对  $\pi$  能带和  $\pi^*$  能带的作用.

随着单向压力的增加,压力对晶体的能带结构的影响在  $k_x k_y$  平面内和  $k_z$  方向上均有体现.伴随着碳纳米管(6,6)晶体的结构相变,其电子结构也发生了显著的变化,发生了从金属到半导体再到活泼金属的转变.电荷密度分布、特殊点的分电荷密度分布以及局域态密度的计算结果表明:在  $xoy$  平面内,非成键相的电子是局域在碳纳米管附近的;成键相中电子不仅可以沿着碳纳米管管壁运动,而且最近邻碳纳米管之间成键的两个碳原子轨道杂化方式介于  $sp^2$ — $sp^3$  之间,为电子在  $xoy$  平面内运动提供桥梁.

- [1] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A 2002 *Science* **297** 787
- [2] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579
- [3] Liu H, Chen J W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 0664 (in Chinese) [刘红、陈将伟 2003 物理学报 **52** 0664]
- [4] Wang Y, Wang X X, Ni X G *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3120 (in Chinese) [王宇、王秀喜、倪向贵等 2003 物理学报 **52** 3120]
- [5] Zhang L Y, Peng Y J, Jin Q H *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4193 (in Chinese) [张立云、彭永进、金庆华等 2006 物理学报 **55** 4193]
- [6] Charlier J C, Gonze X, Michenaud J P 1995 *Europhys. Lett.* **29** 43

- [7] Delaney P, Choi H J, Ihm J *et al* 1998 *Nature (London)* **391** 466
- [8] Reich S, Thomsen C, Ordejon P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 155411
- [9] Zhang X H, Sun D Y, Liu Z F *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **70** 035422
- [10] Chesnokov S A, Nalimova V A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 343
- [11] Tang J, Qin L C, Sasaki T *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1887
- [12] Peters M J, McNeil L E, Lu J P *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5939
- [13] Yildirim T, Gulseren O, Kilic C *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 12648
- [14] Chernozatonskii L, Richter E, Menon M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 241404(R)
- [15] Dag S, Senger R T, Ciraci S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 205407
- [16] Popov V N, Van Doren V E, Balkanski M 2000 *Solid State Commun.* **114** 395

- [ 17 ] Shama S M , Karmakar S , Sikka S K *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **63** 205417
- [ 18 ] Reich S , Thomsen C , Ordejon P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 153407
- [ 19 ] Park C J , Kim Y H , Chang K J 1999 *Phys. Rev. B* **60** 10656
- [ 20 ] Lammert P E , Zhang P H , Crespi V H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2453
- [ 21 ] Sun D Y , Shu D J , Ji M *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165417
- [ 22 ] Wu J , Zang J , Larade B *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **69** 153406
- [ 23 ] Iijima S , Ichihashi T 1993 *Nature* **363** 603
- [ 24 ] Colomer J F , Henrard L , Lambin P *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 125425
- [ 25 ] G Kresse , J Furthmüller 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [ 26 ] Kresse G , Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [ 27 ] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

## The effects of the uniaxial pressure on electronic structures of the ( 6 , 6 ) single-walled carbon nanotube crystal \*

Xie Yan Luo Ying<sup>†</sup> Liu Shao-Jun

( Department of Physics , Beijing Normal University , Beijing 100875 ,China )

( Received 5 July 2007 ; revised manuscript received 3 January 2008 )

### Abstract

In this paper , we performed the first-principles calculations of the effects of the uniaxial pressure on electronic structures of the ( 6 , 6 ) single-walled carbon nanotube crystal ( SWNTC ). The applied pressure is perpendicular to the axis of carbon nanotubes . The calculated results show that the ( 6 , 6 ) SWNTC with tetragonal structure ( t phase ) is metallic , and its electrons can move along the walls of carbon nanotubes . With the increasing of the uniaxial pressure , the ( 6 , 6 ) SWNTC undergoes the structural phase transitions , and transforms from the t phase to the unbonded phase , and then to the bonded phase . The uniaxial pressure mainly affects the  $\pi$  and  $\pi^*$  bands of the band structure of the ( 6 , 6 ) SWNTC , and these effects on the bands are not only in  $k_x k_y$  plane but also in the direction of  $k_z$  . The electronic properties of the crystal can alter from metal to semiconductor , then to metal again as the uniaxial pressure increases . The distributions of electronic charge densities show that electrons of the unbonded phase are localized near the carbon nanotubes . And electrons of the bonded phase can move not only along the walls of carbon nanotubes , but also between the two nearest nanotubes through the chemical bonds .

**Keywords** : carbon nanotube crystal , first-principles calculations , metal-to-semiconductor transition

**PACC** : 6148 , 6220 , 7190

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60471034 ) and the National Natural Science Foundation of China and the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics ( Grant No. 10576004 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : luoying@bnu.edu.cn