

嵌入锂原子的 zigzag 型单壁碳纳米管的 电子传导特性^{*}

王利光^{1)†} 张鸿宇¹⁾ 王 畅²⁾ Terence K S W³⁾

1) (江南大学理学院, 无锡 214122)

2) (黑龙江八一农垦大学理学院, 大庆 163319)

3) (新加坡南洋理工大学电气与电子工程学院, 新加坡 636798)

(2009 年 2 月 17 日收到 2009 年 5 月 4 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 Li 原子嵌入后的 zigzag 型单壁碳纳米管(SWCNT)的电子输运性质进行了研究. 在构建和优化了 Li 原子嵌入的 zigzag 型单壁碳纳米管的电子输运模型后, 研究了该系统的电子传输概率、能态密度、电子透射谱, 还研究了电子能量和偏置电压设置与变化对其电子输运特性的影响. 结果显示 zigzag 型单壁碳纳米管嵌入 Li 原子后, 电子输运特性发生了较大变化, 具有电子输运拓宽效应和量子台阶复苏效应.

关键词: Li 原子, 碳纳米管, 电子输运, 拓宽效应

PACC: 7215X, 7210, 3100

1. 引 言

微电子器件的发展趋势是更快、更小、更冷. 因此在传统微电子技术趋向极限的情况下, 新的理论和实验探索就显得十分必要. 碳纳米管的发现^[1], 使微电子和材料等学科的发展有了更加丰富的内容. 碳纳米管独特的几何中空结构、一维传导、良好的物理化学特性, 特别是丰富的光电子学性质, 成为制备纳米电子器件的理想材料之一^[2-19]. zigzag 型(锯齿形)单壁碳纳米管是碳纳米管中的基础单元, 对它的研究有助于了解多壁及封口型等复杂结构碳纳米管的特性. 随着扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等技术的日臻成熟^[6], 自下而上的分子自组装技术的进步^[7-9], 其与几何结构密切相关的电子输运特点已经被人们所认识^[2-5], 分子动力学模拟已经被实现^[10], 但是在 zigzag 型单壁碳纳米管的中空部位嵌入锂原子后的电子学特性和新器件功能还没有被研究过.

将一个 zigzag 型碳纳米管桥接到加了偏压的两

个电极之间, 可以组成一个最基本的两端纳米电子输运器件^[11,12]. 而在碳纳米管的中空结构内嵌入其他原子或分子, 又可以形成新的电子输运系统. 考虑到碱金属元素的最外层只有一个电子, 形成活跃原子轨道, 比较容易参与到系统的电子输运中. 借鉴于 C₆₀ 分子嵌入原子获得特殊的电子输运性质的研究结果^[13-15], 本研究在 zigzag 型碳纳米管中嵌入了 Li 原子, 从而构建了一个新的电子输运系统. 通过使用基于密度泛函的非平衡格林函数法^[16-19], 对设计出的器件的电子输运性质进行了理论研究.

2. 模 型

电子输运系统模型选用(7,0) zigzag 型单壁碳纳米管, 其结构由导线和嵌入 Li 原子的器件部分构成. 为了简化计算和实验组构成型, 导线部分选用了半径相同的碳纳米管. 在这一系统中, 电子的传输路径为输入电极、嵌入 Li 原子的器件部分、最后到输出电极. 在偏置电压为 0 或者极小的状态下, 器件主要的传导性质取决于 Li 原子与纳米管的相互作用,

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(批准号: 2003CB716204), 教育部国际合作研究项目(批准号: 20060360563), 江苏省自然科学基金(批准号: BK2008097)资助的课题.

[†] E-mail: wangliguang@jiangnan.edu.cn

以及器件部分的前线原子轨道和电极表面原子轨道的耦合. 为克服复杂边界条件问题, 通过加入一个自能项的办法把系统有限长度简化为半无限长的电极导线^[20].

首先, 选择碳纳米管中间段作为器件部分, 再选择二端的碳纳米管分别作为电极. 考虑到 Li 原子半

径只有 0.152 nm, 而选用的模型 (7,0) 碳纳米管的半径为 0.2744 nm, 所以嵌入 Li 原子是合适的. 考虑到对称性, 嵌入的锂原子被放置在碳纳米管的中心位置. 经过优化计算, 得出了 zigzag 型碳纳米管 (7,0) 嵌入锂原子后可以用于数值计算的全部坐标, 其结构模型如图 1 所示.

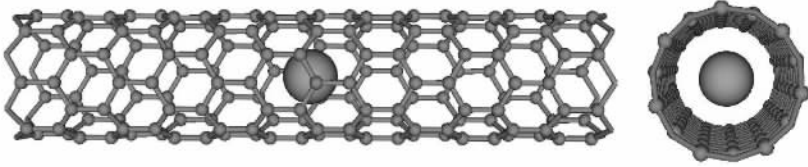


图 1 嵌入 Li 原子的 SWCNT(7,0) 系统模型

3. 计算方法

本研究的计算方法是基于第一性的密度泛函理论的非平衡格林函数技术. 在电子输运过程中, CNT 的每个碳原子的 π 轨道电子起主要作用, 而 Li 原子对电子输运的影响被包含在相互作用势能中. 基于这一特征, 系统的电子传输函数可以由 Landauer-Büttiker 理论^[21,22] 给出:

$$T_{SD}(E) = \text{Tr}[\Gamma_S G^R(E) \Gamma_D G^A(E)], \quad (1)$$

其中, G^R 和 G^A 分别是延迟和超前格林函数, Γ_S 和 Γ_D 表示器件部分和引线耦合时形成的展宽函数.

(1) 式中的格林函数的具体形式为

$$G^{R(A)} = \frac{1}{E - H_c - \Sigma_1^{R(A)} - \Sigma_2^{R(A)}}, \quad (2)$$

其中, E 代表电子能量, H_c 代表了系统的哈密顿算子, 其中包含了碳与碳、碳与锂原子的相互作用势能项, $\Sigma_{S(D)}^{R(A)}$ 代表了系统的自能项, 其具体形式可以表示为

$$\Sigma_{S(D)}^{R(A)} = t_{S(D)}'^2 g_{S(D)}^{R(A)}, \quad (3)$$

其中, $t_{S(D)}'$ 为器件部分与电极的耦合, $g_{S(D)}^{R(A)}$ 为电极的格林函数. 与未嵌入 Li 原子的模型相比, 其矩阵中增加了 Li 与 C 的相互作用项. (1) 式中的展宽函数的具体形式为

$$\Gamma_{S(D)} = i[\Sigma_{S(D)}^R - \Sigma_{S(D)}^A] = \Sigma_{S(D)}^{\text{in}} + \Sigma_{S(D)}^{\text{out}}, \quad (4)$$

其中, 输入和输出散射可以表示为

$$\Sigma^{\text{in}} = [\Sigma_\phi^{\text{in}} + \sum_p \Sigma_p^{\text{in}}], \quad (5)$$

$$\Sigma^{\text{out}} = [\Sigma_\phi^{\text{out}} + \sum_p \Sigma_p^{\text{out}}], \quad (6)$$

(5) 和 (6) 式中下标 ϕ 表示来自于电极内部波函数对

传导相位关系的影响, 而下标 p 表示来自于引线电极和器件部分的相互作用. 另外, 器件中电子与声子的相互作用通过自恰波恩近似 (SCBA) 来确定. 在计算出相互作用矩阵后, 再对自能和由互相作用引起的散射矩阵进行计算. 为简化模型的边界条件, 计算中只考虑了器件部分的泊松方程, 而将电极近似为半无穷长, 这样使迭代计算比较快地实现自治. 利用迭代得出的结果, 通过 (1) 式可以求得电子的输运概率.

系统哈密顿中非对角项的影响体现在电导上, 电导对波函数的大小和相位变化都很敏感^[23], 在电子局域化的标度理论中, 电导还是唯一的参量^[24], 其量子化电导可以表示为

$$G = \frac{2e^2}{h} MT, \quad (7)$$

由此可以获得嵌入 Li 原子的碳纳米管的电导特性. 在完成以上工作后, 利用电子态密度公式

$$\text{DOS}(E) = \text{Tr}[i(G^R - G^A)S]/2\pi, \quad (8)$$

可以获得系统的态密度理论结果.

4. 结果与讨论

4.1. 嵌入 Li 原子对碳纳米管电子输运的影响

为了更好地说明嵌入 Li 原子对电子输运的影响, 分别计算了纯净和嵌入 Li 原子的 CNT 的电子输运特性, 结果如图 2 示. 结果给出了纯净型 CNT 的电子输运特征 (图 2(a)), 其表现为台阶型, 显然这是弹道输运过程, 并且随着电子能量的增加而不断增大, 弹道输运的通道数量也随之打开得较多. 对于

非掺杂器件,存在的透射隙一般从 -0.24 eV 到 0.20 eV ,差值为 0.44 eV ,呈现导体特性.而掺入 Li 后则发生了变化,透射隙从 -0.40 到 0.40 eV ,其差为 0.80 eV ,明显变大.这说明在电子能量在 0 eV 附近透射通道还没有完全打开,而随着能量的变化,电子输运渐进增大,但其传输曲线的台阶状产生了渐变,其物理本质是因嵌入 Li 原子的 $2s$ 轨道上的电子与纳米管中 C 原子的 p 轨道电子相互作用,影响了起主要输运作用的 π 电子,因而其弹道输运的特征受到了一定程度的破坏,量子化传输性质逐渐缺失.在电子能量为 -0.40 到 -2.00 eV 的区间,其传输系数连续变化,近似为线性关系.而从 0.40 到 1.10 eV

的能量区间,也呈现了连续变化的趋势.但随着能量的增大,从 1.12 到 1.80 eV 的区间,其传输系数为 4.85 到 4.99 ,其值变化不大,这与未掺杂时的电子传导特性基本一致.这是因为电子能量的增加使得 Li 原子对传导电子的影响变小而产生的.

结果还显示,不掺入 Li 原子的 CNT 的最高传输系数为 5.99 ,发生在能量 -2.00 eV 处.嵌入 Li 原子后最高传输系数为 6.86 ,比前者大了约 1.0 ,但却出现在能量为 1.96 eV 处,能量恰好在相反的方向,并且是很窄的能量区间.这一结果说明,掺入 Li 原子对 CNT 的电子传输起到了一定增效的作用,但只在电子能量相对比较大的情况下才起作用.

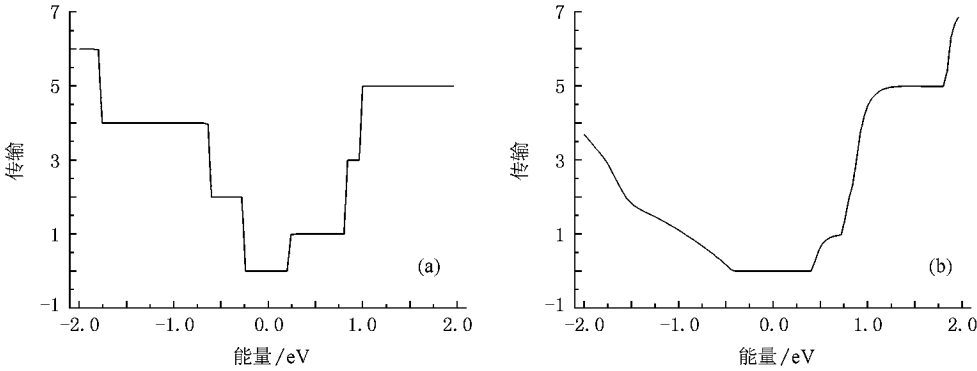


图 2 纯净(a)和掺 Li (b)的(7,0)型 CNT 的电子输运特性

4.2. 偏置电压对传输特性和能态密度的影响

对系统加偏置电压后,其电子传输和态密度都

有比较大的变化,在考虑入射电子能量和偏置电压都为自变量的情况下,分别得出了电子传导和态密度结果,如图 3(a)和(b)所示.

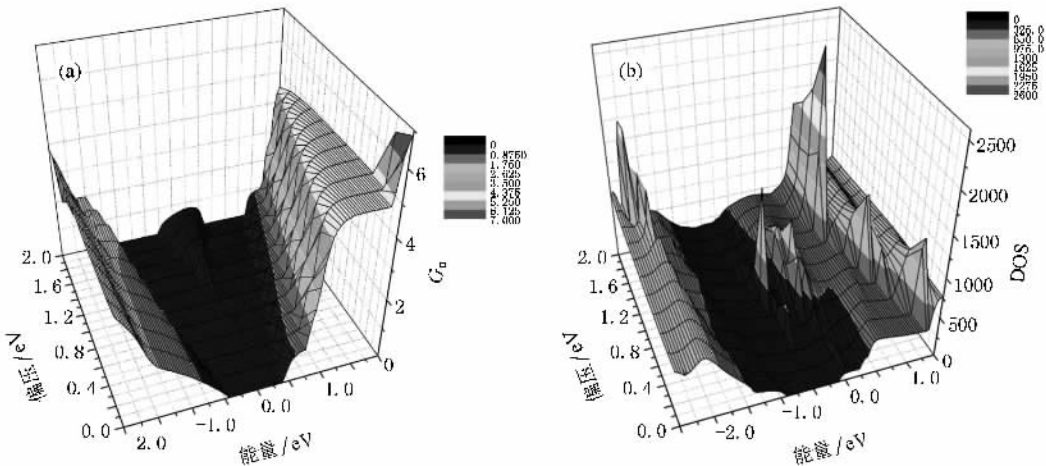


图 3 加偏压的(7,0)型 CNT 的电子传导(a)和态密度(b)

图 3(a)的结果显示,在小偏压的情况下,虽然受到掺入的 Li 原子的影响,但输运量子化的特征还

是很明显的. 随着偏压的增大, 较平直的量子化区域变小. 这说明偏压对于 Li 原子在电子传导中发挥的作用和影响是随偏压大小而变的, 传导的最高值只在小偏压的时候出现, 在超过 0.40 eV 时候就消失了. 这说明 Li 原子对 CNT 的传输特性的影响只在小偏压的情况下才出现. 其原因是小的偏置电压诱发的小电子流比较容易受到 Li 原子的影响.

图 3(b) 给出了偏压变化对 DOS 的影响. 结果显示, 掺入 Li 原子后有峰值存在, 但由于偏压的影响, 变的比较平坦了. 而传输曲线几乎不随局部的 DOS 变化而变化. 尽管 DOS 的峰值起伏较多, 而传输特性还是较有规律的. 研究发现, 偏置电压越高, DOS

的峰值就越多. 随着偏压的增大, 波峰向左方向移动, 而本来在小偏压时候不显现的对应一个电子能量的 DOS, 在偏压变大时候也开始显现, 这两个波峰随偏压变大将使能隙也随之变大. 随着偏压的增大, 类似纯净 CNT 具有的台阶化的量子效应从偏压 1.4 eV 开始形成, 这一结果如图 4 所示. 在电子能量为 1.6—1.8 eV 的区间, 电子透射概率基本相等, 但开始出现台阶状态, 即量子台阶复苏效应. 其复苏作用的物理本质是随偏压的增大使传导电子获得了较多的能量, 导致电子流相应增加, 从而减弱了 Li 原子对传导电子的影响. 这一现象也可以看作偏压增大对 CNT 电子传输系统嵌入原子的屏蔽作用.

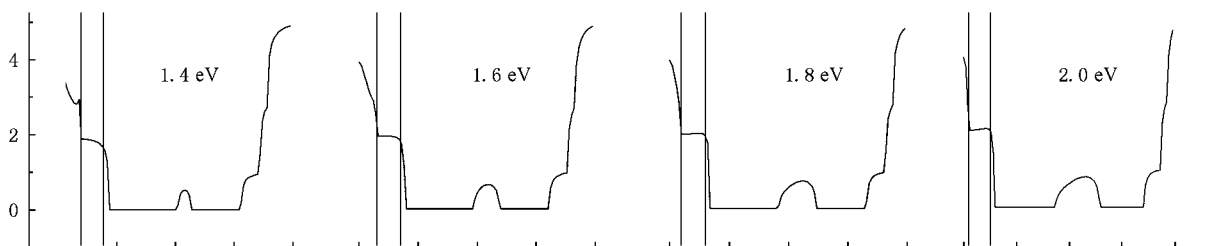


图 4 传输量子化台阶的复苏

为了更清楚说明量子台阶复苏效应, 对未加偏压和加 1.6 eV 偏压的系统做了比较研究. 由于掺入了 Li 原子, CNT 丢失了一些台阶化量子电导的特征. 但随偏压的增大, 台阶化电导复苏变得较明显, 结果如图 5 所示. 结果显示, 在偏压为 1.6 eV 时, 传输曲线与 0 偏压时明显不同, 但台阶效应仍然存在. 两个台阶分别约为 2.0 和 4.0. 电子能量在 -1.08 eV, 其透射系数为 0.000232, 接近于 0. 而在 -1.12 eV 处, 透射系数为 1.475504, 但是到 -1.16 eV 时透射系数变为 1.777216, 但能量再变化, 透射系数在

2.0 处保持不变, 直到下一个折点出现, 这是明显的台阶效应.

图 5 结果还显示, 对于掺 Li 的 CNT, 透射隙随着偏压而增大, 1.6 eV 时的电子能隙约为零偏压的 2 倍, 并仍然保持了相对于零点能对称的特征. 从 ± 1.0 eV 能量开始, 才出现随着偏电压增大而增加的一个透射区, 并且透射率越来越大. 这种随偏压增大拓宽了电子传输隙的现象被称之为拓宽效应, 其原因是由于偏压的增大导致了 Li 原子的势垒提高, 从而使电子的隧穿阈值扩展.

5. 结 论

利用基于密度泛函理论和非平衡格林函数算法, 对优化后的掺 Li 原子 CNT 模型进行了理论计算. 通过比较纯净的 CNT 和掺 Li 原子的 CNT 的传导特性和态密度分布, 发现了 Li 原子掺入后对 CNT 传导特性的影响. 并且在加有不同偏压的情况下研究了其传导特性, 发现了掺 Li 原子的 CNT 的电子传导随着偏压增大而出现拓宽效应. 同时, 台阶效应随着偏压增大有复苏的倾向. 这样就可以通过控制偏压来预测和控制电子透射率的变化, 从而为制作和使用碳纳米管电子器件提供了有意义的理论基础和技术支持.

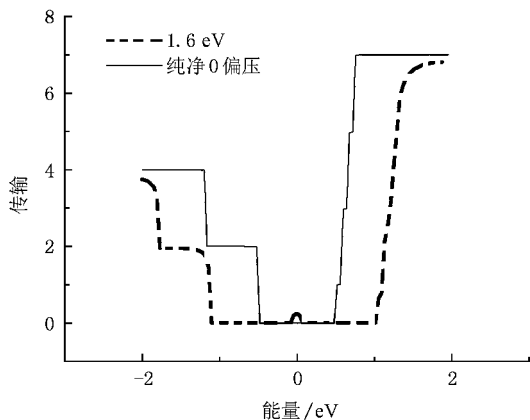


图 5 纯净和掺 Li 的 CNT 在 0 和 1.6 eV 偏置电压的传输结果

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Wildoer J W G, Venema L C, Rinzler A G, Smalley R E, Dekker C 1997 *Nature* **391** 59
- [3] Kong J, Yenilmez E, Tombler T W, Kim W, Dai H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 106801
- [4] Jiang J, Dong J, Xing D Y 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 056802
- [5] Yang L F, Chen J W, Yang H T, Dong J M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 153407
- [6] Morita S, Wiesendanger R, Meyer E 2002 *Noncontact Atomic Force Microscopy* (Berlin: Springer) p89—120
- [7] Gambardella P, Blance M, Brunem H, Kuhnke K, Kern K 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2254
- [8] Wang Y L, Shi D X, Ji W, Du S X, Guo H M, Liu H X, Gao H J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 877 (In Chinese) [王业亮、时东霞、季威、杜世萱、郭海明、刘虹雯、高虹钧 2004 物理学报 **53** 877]
- [9] Zheng W J, Zeng X H, Bai Y, Ouyang J M 2002 *Chin. J. Chem. Phys.* **15** 461 (in Chinese) [郑文杰、曾鑫华、白燕、杨芳、欧阳健明 2002 化学物理学报 **15** 461]
- [10] Li R, Hu Y Zh, Wang H, Zhang Y J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4253
- [11] Xu B Q, Tao N J 2003 *Science* **301** 1221
- [12] Xiao X, Xu B, Tao N J 2004 *Nano Lett.* **4** 267
- [13] Hebard A F, Rosseinsky M J, Haddon R C 1991 *Nature* **350** 600
- [14] Rosseinsky M J, Ramirez A P, Glarum S H 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 2830
- [15] Schon J H, Kloc C, Batlogg B, 2000 *Nature* **408** 549
- [16] Xue Y, Datta S, Ratner M A 2002 *Chem. Phys.* **281** 151
- [17] Wang L G, Tagami K, Tsukada M 2003 *A. Jpn. Phys. Soc.* **58** 7852786
- [18] Tagami K, Wang L G, Tsukada M 2004 *Nano Lett.* **4** 209
- [19] Damle P S, Gosh A W, Datta S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 201403
- [20] Datta S 1999 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press) p141—151
- [21] Landauer R 1981 *Phys. Lett.* **85A** 91
- [22] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- [23] Tsunetsugu H, Fujiwara T, Ueda K, Tokihiro T 1991 *Phys. Rev. B* **43** 8879
- [24] Abrahams E, Anderson P W, Licciardello D C, Ramakrishnan T V 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 673

Electronic conductance of zigzag single wall carbon nanotube with an implanted Li atom ^{*}

Wang Li-Guang^{1)†} Zhang Hong-Yu¹⁾ Wang Chang²⁾ Terence K S W³⁾

¹⁾(School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

²⁾(Heilongjiang August First Land Reclamation University, Daqing 163319, China)

³⁾(School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798)

(Received 17 February 2009; revised manuscript received 4 May 2009)

Abstract

The first principles based on the density functional theory and the nonequilibrium Green's function method are adopted to research the electronic transmission of a zigzag single wall carbon tube with an implanted Li atom. The transmission model is built after optimizing the structure of the single wall carbon nano tube with the implanted Li atom. The electronic transmission and the density of states are obtained. The electronic transmission characteristics are analyzed when the electronic energy and the bias voltage vary. It is found that the conductivity changes obviously as SWCNT is implanted with the Li atom, the electronic transmission band is broadened and the quantum step effect is recovered.

Keywords: Li atom, SWCNT, electronic conductance, broadening effect

PACC: 7215X, 7210, 3100

^{*} Project supposed by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2003CB716204), the International Cooperation Project of the Ministry of Education of China (Grant No. 20060360563), and the Nature Science Foundation of Jiangsu Province (Grant No. BK2008097).

[†] E-mail: wangliguang@jiangnan.edu.cn