

# C/SiC 纳米管异质结电子结构的第一性原理研究\*

朱兴华<sup>1)2)†</sup> 张海波<sup>1)</sup> 杨定宇<sup>1)</sup> 王治国<sup>2)†</sup> 祖小涛<sup>2)</sup>

1) (成都信息工程学院光电技术学院, 成都 610225)

2) (电子科技大学物理电子学院, 成都 610054)

(2010 年 1 月 8 日收到; 2010 年 3 月 10 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 对扶手椅型(4,4)和(6,6)及锯齿型(8,0)和(10,0) C/SiC 纳米管异质结的电子结构进行了研究. 结果表明两类异质结结构都表现为半导体特性. 扶手椅型纳米管异质结形成了 I 型异质结, 电子和空穴都限制在碳纳米管部分. 锯齿型纳米管异质结中价带顶主要分布在碳纳米管部分及 C/SiC 界面处, 而导带底均匀分布在整个纳米管异质结上. 这两种异质结结构在未来纳米器件中具有潜在的应用价值.

**关键词:** C/SiC 纳米管异质结, 第一性原理, 电子结构

**PACC:** 6146, 7340L, 7115A

## 1. 引 言

由于碳纳米管(carbon silicon, CNTs)在电学、力学等方面有着奇异性能而引起人们对一维管状结构研究的热潮<sup>[1]</sup>. 单壁碳纳米管根据其管径和手性的不同而呈现不同的物理性质, 扶手椅型( $n, n$ )碳纳米管都表现为金属特性; 而锯齿型( $n, 0$ )碳纳米管, 当  $n$  是 3 的整数倍时表现为金属特性否则表现为半导体特性<sup>[2]</sup>. 由于硅和碳都属于第四族元素, 有着相同的价电子数, 其结构和性质也具有相似性, 人们自然会想到是否能合成硅纳米管. 但是碳和硅有着不同的成键特点使得碳原子比较容易形成平面状结构, 而硅比较容易形成三维立体结构. 这样导致硅纳米管不稳定. 如果在硅纳米管中加入足够量的碳可以增加硅纳米管的稳定性, 这是由于 C—C 键和 Si—C 键都比 Si—Si 键稳定. 第一性原理计算结果表明, 当 Si 和 C 的原子个数比例为 1:1 时, 所形成的 SiC 纳米管最稳定<sup>[3]</sup>. 并且计算表明 SiC 纳米管都表现出半导体特性, 不依赖于纳米管的手性矢量<sup>[4,5]</sup>. 因此 SiC 纳米管成为许多学者关注的重要纳米半导体材料, 并促使他们采用各种方法合成 SiC 纳米管. 实验上 Sun 等人<sup>[6]</sup>通过 Si 与多壁碳纳米管在不同温度下反应合成了多壁 SiC 纳米管, 管壁之间的距离为 3.8—4.5 Å. 因为多壁纳米管可以

看做是由不同直径纳米管组成的, 纳米管间靠范德瓦尔斯力结合, 所以单壁碳化硅纳米管有可能单独存在. Taguchi 等<sup>[7]</sup>也以 C 纳米管为模板, 与 Si 粉反应制得了 SiC 纳米管. 这样可以通过控制纳米管的生长制备 C/SiC 纳米管异质结. 如 Chai 等<sup>[8]</sup>通过选择制备条件成功制备了  $CN_x/C$  纳米管异质结.

第一性原理计算方法在半导体材料纳米结构性能的计算中得到了广泛的应用<sup>[9-14]</sup>. 本文采用第一性原理对两种扶手椅型(4,4)和锯齿型(8,0) C/SiC 纳米管异质结电子性质进行研究, 为其在纳米器件中应用提供一定的参考依据.

## 2. 计算方法和模型

几何结构优化和电子结构的计算采用基于密度泛函理论平面波赝势方法的 VASP<sup>[15]</sup> 软件包完成. 采用投影缀加波(PAW)<sup>[16]</sup>方法描述电子-离子间相互作用, 平面波截止能量为 450 eV. 电子间相互作用的交换关联能采用广义梯度近似(GGA)<sup>[17]</sup>的 PW91 方案处理. 布里渊区积分通过 Monkhost-Pack<sup>[18]</sup>方法产生, 收敛判据为每个原子受力小于 0.02 eV/Å.

计算在  $a \times a \times c$  的正交超元胞中进行, 纳米管的轴向沿着超元胞的  $c$  方向, 并且在  $c$  方向根据重复单元无限延伸. 选择不同的  $a$  使得相邻元胞中最

\* 国家自然科学基金(批准号:10704014, 50902012)和四川省青年基金(批准号:09ZQ026-029)资助的课题.

† E-mail: zhx@cuit.edu.cn; zgwang@uestc.edu.cn

小距离在 1.0 nm 以上,这样纳米管间的镜像相互作用就可以忽略不计. 本文选取扶手椅型(4,4)和(6,6)及锯齿型(8,0)和(10,0)纳米管异质结为研究对象,沿  $c$  方向超原胞的长度分别为 2.21 和 2.39 nm. SiC 和 C 纳米管在超原胞中沿轴向各占一半. (4,4) 纳米管异质结超原胞由 96 个 C 原子和 32 个 Si 原子构成,(6,6) 纳米管异质结超原胞由 144 个 C 及 48 个 Si 原子组成,(8,0) 纳米管异质结超原胞由 120 个 C 及 40 个 Si 原子组成,(10,0) 纳米管异质结超原胞由 150 个 C 及 50 个 Si 原子组成.

### 3. 计算结果及讨论

图 1 为结构优化后得到的(4,4)和(8,0) C/SiC 纳米管异质结原子结构的侧视图. SiC 纳米管部分与 C 纳米管部分表现出不同的特征, SiC 的表面不再是光滑的蜂窝状结构,而是发生褶皱,形成膜双层结构,即 C 在外 Si 在内的两个同心圆柱体. 优化后 Si—C 键长范围 1.779—1.796 Å 间,而 C—C 键长范围 1.414—1.459 Å. 本征 SiC 和 C 纳米管的 Si—C 和 C—C 键长分别为 1.78 Å 和 1.415—1.431 Å. 从键长变化来看, Si—C 键变化不大,形变主要是发生在 C—C 键. 在后面的讨论中,我们将看到由于应变的存在使得(4,4) C/SiC 纳米管异质结呈半导体特性. 由于 Si 原子半径大于 C 原子,所以异质结中 SiC 纳米管部分的直径大于 C 纳米管直径. (6,6) 和(10,0) C/SiC 纳米管异质结也得到了类似的结构.

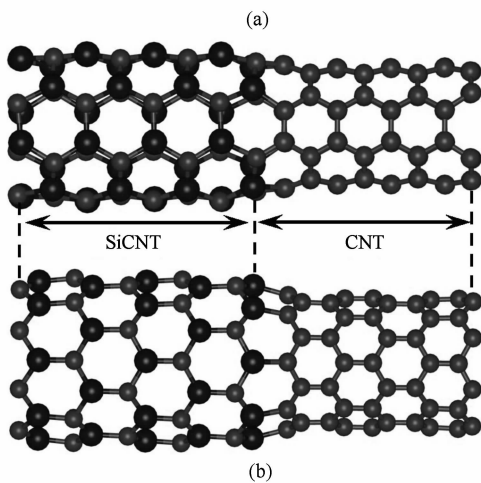


图 1 C/SiC 纳米管异质结原子结构的侧视图(Si 原子和 C 原子分别用大球和小球表示) (a) (4,4); (b) (8,0)

计算得到的(4,4), (6,6), (8,0) 和(10,0) SiC/C 纳米管异质结的能带结构如图 2(a), (b) 所示. 从能带结构上可以看出,所有纳米管异质结表现出直接带隙半导体特征,扶手椅型纳米管异质结的价带顶(VBM)和导带底(CBM)均位于  $X$  点,而锯齿型异质结的价带顶和导带底均位于  $\Gamma$  点. 图中零点为费米能级,计算得到(4,4) 和(8,0) 异质结的禁带宽度分别为 0.68 和 0.25 eV. 本征(4,4) 和(8,0) SiC 纳米管禁带宽度分别为 1.73 和 1.18 eV. 本征(8,0) C 纳米管禁带宽度为 0.56 eV, 而扶手椅型(4,4) 和(6,6) 碳纳米管表现为金属特性. 形成异质结后转变为半导体. 这主要是由于形成异质结后 C 纳米管部分发生结构变化,由于应变的存在导致了扶手椅 C 纳米管从导体到半导体的转变<sup>[19]</sup>.

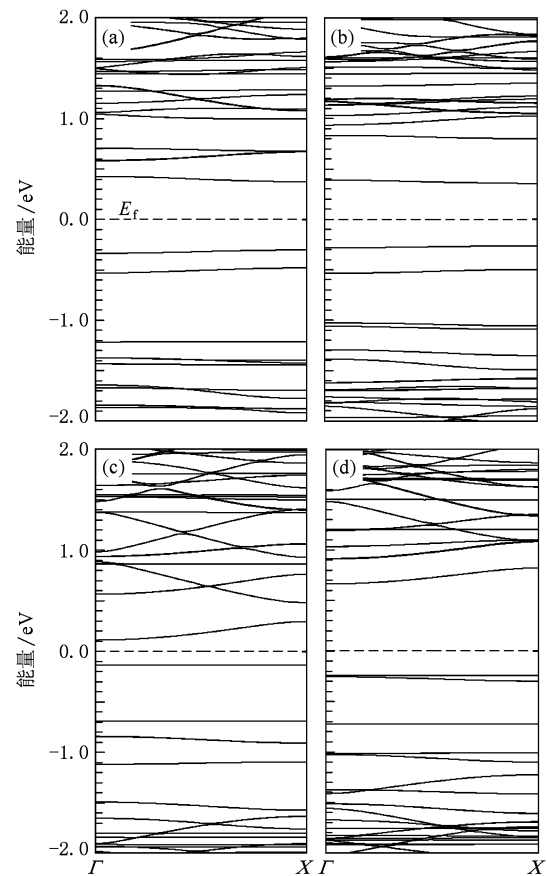


图 2 C/SiC 纳米管异质结的能带结构,图中零点为费米能级 (a) (4,4); (b) (6,6); (c) (8,0) 和(d) (10,0)

图 3(a) 和(b) 分别给出了(4,4) 和(8,0) 纳米管异质结的分波态密度(PDOS)图. 从图 4 中可以看出(4,4) 纳米管异质结价带顶和倒带底主要来自碳纳米管中 C 原子的贡献,少量来源于 SiC 纳米管部分. 而(8,0) 纳米管异质结导价带顶主要来源于碳

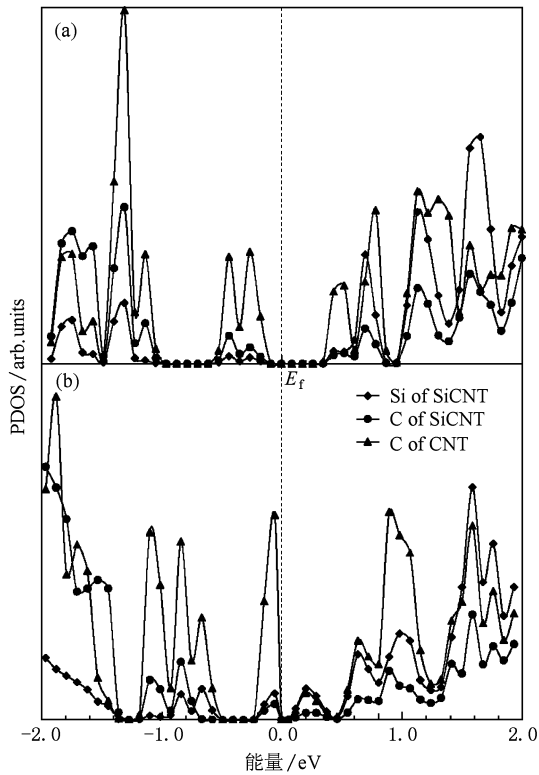


图3 C/SiC 纳米管异质结的分波态密度 (PDOS) 图. 图中零点为费米能级 (a) (4,4); (b) (8,0)

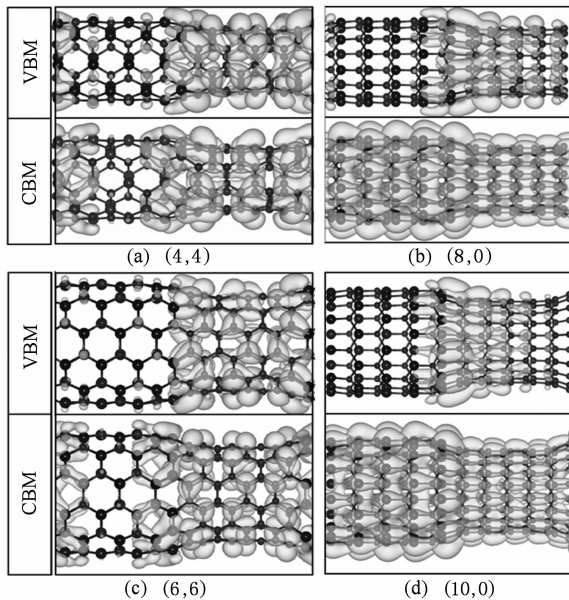


图4 C/SiC 纳米管 HOMO 和 LUMO 分布的电荷密度图

纳米管中 C 原子的贡献和少量来源于 SiC 纳米管的 C/Si 原子, 纳米管中 C 原子及 SiC 纳米管的 Si 原子对导体底的贡献相当.

为了进一步分析纳米管异质结的电子性质, 我们给出了 VBM 和 CBM 分布的电荷密度图. 从图中可以看出扶手椅型(4,4)和(6,6) 纳米管异质结中 VBM 和 CBM 主要分布在碳纳米管部分及 C/SiC 界面处. 而锯齿型(8,0)和(10,0) 纳米管异质结中 VBM 主要分布在碳纳米管部分及 C/SiC 界面处, 而 CBM 均匀分布在整个纳米管异质结上. 这和前面 PDOS 的结果是一致的.

从前面的讨论结果看以看出, 扶手椅型和锯齿型纳米管异质结表现出不同的电子性质, 尺寸效应对电荷分布没有明显的影响. 两种异质结的能带示意图如图 5(a) 和(b) 所示. 扶手椅型纳米管异质结形成了 I 型异质结, 电子和空穴都限制在碳纳米管部分, 这样可以增加电子和空穴复合效率, 从而提高发光效率, 在发光组件中具有潜在的应用. 另外由于 I 型异质结具有载流子迁移率大的特点, 在未来高速电子迁移率晶体管中也具有很大的应用价值. 而在锯齿型纳米管异质结中电子被限制在了碳纳米管部分, 这样会降低电子-空穴复合的概率, 使得这类材料不适合做光电子器件, 但在降低电子-空穴复合的器件中具有潜在的应用价值, 如光伏材料, 降低复合效率有利于有效的收集电子和空穴载流子<sup>[20]</sup>.

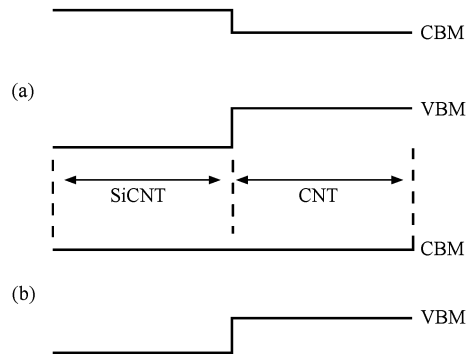


图5 C/SiC 纳米管异质结的能带结构的示意图 (a) 扶手椅型; (b) 锯齿型

### 4. 结 论

本文利用第一性原理方法研究了扶手椅型(4,4)和(6,6)及锯齿型(8,0)和(10,0) C/SiC 纳米管异质结的电子结构性质. 结果表明两种纳米管异质结均直接带隙. 扶手椅型纳米管异质结形成了 I 型异质结电子和空穴都限制在碳纳米管部分. 锯齿型

纳米管异质结中价带顶主要分布在碳纳米管部分及 C/SiC 界面处,而导带底均匀分布在整个纳米管异质结上,这样会降低电子-空穴复合的概率,使得

这类材料不适合做光电子器件. 本文的研究结果对 C/SiC 纳米管异质结在将来的纳米器件中应用提供一定的参考价值.

- 
- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Hanada N, Sawada S I, Oshiyama A 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579
- [3] Mavrandonakis A, Froudakis G E 2003 *Nano Letters* **2** 1481
- [4] Menon M, Richter E, Mavrandonakis A, Froudakis G, Andriotis A N 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115322
- [5] Zhao M W, Xia Y Y, Li F, Zhang R Q, Lee S T 2005 *Phys. Rev. B* **71** 085312
- [6] Sun X H, Li C P, Wong W K, Wong N B, Lee C S, Lee S T, Teo B K 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14464
- [7] Taguchi T, Igawaa N 2005 *Phys. E* **28** 431
- [8] Chai Y, Zhou X L, Li P J, Zhang W J, Zhang Q F, Wu J L 2005 *Nanotechnology* **16** 2134
- [9] Ouyang F P, Fang P, Xu H, Wei C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1073 (in Chinese) [欧阳方平、徐慧、魏辰 2008 物理学报 **57** 1073]
- [10] Liu L H, Zhang Y, Lu G H, Deng S H, Wang T M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4428 (in Chinese) [刘利花、张颖、吕广宏、邓胜华、王天民 2008 物理学报 **57** 4428]
- [11] Wang L, Zhang C H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7147 (in Chinese) [王亮、张朝晖 2009 物理学报 **58** 7147]
- [12] Yang M, Wang L D, Chen G D, An B, Wang Y J, Liu G Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 151 (in Chinese) [杨敏、王六定、陈国栋、安博、王益军、刘光清 2009 物理学报 **58** 151]
- [13] Liu Q, Cheng X L, Yang X D, Fan Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2684 (in Chinese) [刘强、程新路、杨向东、范勇恒 2009 物理学报 **58** 2684]
- [14] Song J X, Yang Y T, Liu H X, Zhang Z Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4883 (in Chinese) [宋久旭、杨银堂、刘红霞、张志勇 2009 物理学报 **58** 4883]
- [15] Kresse G, Joubert D 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [16] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [17] Perdew J P, Wang Y 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8800
- [18] Monkhorst H J, Pack J P 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [19] 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]
- [20] Kanai Y, Wu Z G, Grossman J C 2010 *J. Mater. Chem.* DOI: 10.1039/b913277p

# First principles study of electronic properties of carbon/silicon carbide nanotube heterojunction \*

Zhu Xing-Hua<sup>1)2)†</sup> Zhang Hai-Bo<sup>1)</sup> Yang Ding-Yu<sup>1)</sup> Wang Zhi-Guo<sup>2)†</sup> Zu Xiao-Tao<sup>2)</sup>

1) (*School of Optoelectronic Technology, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China*)

2) (*Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

(Received 8 January 2010; revised manuscript received 10 March 2010)

## Abstract

Using the first-principles method, the electronic properties of the armchair and the zigzag C/SiC nanotube heterojunctions are investigated. Both heterojunctions exhibit semiconducting behaviors with a direct energy band. For the armchair heterojunction, type I heterojunction is formed at the interface between the C and the SiC nanotubes, and the electrons and holes are confined in the C nanotube part. In the zigzag heterojunction, the electrons are localized in the C nanotube part, whereas the holes are distributed in the heterojunction uniformly. These heterojunctions can be good candidates for the future nano-devices.

**Keywords:** carbon/silicon carbide nanotube heterojunction, first principles, electronic properties

**PACC:** 6146, 7340L, 7115A

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 10704014, 50902012) and the Sichuan Young Scientists Foundation (Grant No. 09ZQ026-029).

† E-mail: zhx@cuit.edu.cn; zgwang@uestc.edu.cn