

## 碳纳米管对接成异质结器件的计算模拟\*

焦学敬<sup>1)</sup> 欧阳方平<sup>1)†</sup> 彭盛霖<sup>1)</sup> 李建平<sup>2)</sup> 段吉安<sup>2)</sup> 胡友旺<sup>2)‡</sup>

1) (中南大学物理与电子学院, 长沙 410114)

2) (中南大学机电工程学院, 高性能复杂制造国家重点实验室, 长沙 410083)

(2012年9月25日收到; 2013年1月12日收到修改稿)

基于 Stone-Wales 缺陷演变理论与分子动力学、Monte Carlo 计算方法, 进行了碳纳米管 (CNTs) 对接成异质结器件的计算模拟. 首先, 提出了一种模拟 CNTs 端帽位置变化的新算法, 并计算模拟了单根 CNT 的端帽从开口到闭合的过程. Stone-Wales 缺陷演变被设计模拟这些端帽变化的跃变过程, 以模拟 C—C 键的生成与断裂, 而分子动力学则作为跃变后构型弛豫的渐变模拟. 同时, 研究了不同管型 CNTs 的端帽打开并对接形成异质结的过程. 研究结果显示, 对接初期在对接处先产生大量的缺陷, 以促进反应的发生. 这些缺陷倾向于演变成稳定的六元环结构, 或者五元环/七元环的结构, 使异质结趋于稳定.

**关键词:** 碳纳米管, Monte Carlo, Stone-Wales 缺陷, 分子动力学

**PACS:** 61.48.De, 02.70.-c, 61.72.Lk

**DOI:** 10.7498/aps.62.106101

## 1 引言

以石墨烯 (Graphene)、碳纳米管 (CNTs)<sup>[1]</sup> 为代表的碳基材料, 具有简单、稳定、高对称性的结构, 吸引了从基础科学到技术应用领域的广泛关注<sup>[2,3]</sup>. 这些材料尽管拓扑结构简单, 但是却具有新颖的电子特性, 可以表现出金属和半导体的导电行为<sup>[4]</sup>. 此外, 碳基材料结构中的电子均具有自适应的特性, 使得体系中不存在悬挂键, 因而碳体系在很大程度上有“可塑性”. 这些性质使得构建全碳电子器件的想法成为可能, 并迅速成为研究热点. 碳电子器件因具有独特的低维、稳定以及电学性质多样的属性, 使它们成为未来的技术应用中有前途的候选物.

碳纳米管的生长和异质结器件的可控制造一直存在着困难<sup>[5,6]</sup>, 很大程度上是因为缺乏对其机理的认识. 而其理论研究受限于现有的实验观察手段和计算模拟<sup>[5]</sup>, 即超快的微观反应无法直接观

察, 量子化学计算复杂无法进行大规模长时间模拟. 纳米制造涉及原子数目庞大, 反应条件复杂多变, 反应过程均带有极强的随机性, 导致量化模拟结果的随机性很大<sup>[7]</sup>. 但是, 很多时候计算模拟并不需要知道确切的状态变化.

最近, Zhao 等<sup>[8]</sup> 研究了  $sp^2$  碳网络的转变<sup>[9]</sup>, 并且已经确认 C—C 键的旋转, 也就是 Stone-Wales (SW) 演变在碳网络的转变中扮演重要角色<sup>[8]</sup>. Ding 等<sup>[9]</sup> 通过一系列的 SW 缺陷旋转模拟了两个  $C_{60}$  相溶的过程, 与实验结果<sup>[10]</sup> 符合得很好. 因而, 两个带有端帽 CNTs 经由一系列 SW 演变后完成对接是一种十分可行的模拟, 对这种演变过程的模拟研究可以使得将来的碳纳米管实验更具针对性和目的性, 并将有助于理解 CNTs 的形成机制. 为此, 本文提出一种基于 SW 缺陷演变理论和分子动力学的 Monte Carlo 计算模拟, 并成功研究了单根/多根碳纳米管闭合、对接形成异质结的过程. 这种方法可推广至全碳电子学模拟领域的研究.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 91023031, 51272291)、湖南省自然科学基金 (批准号: 11JJ4001)、湖南省科技计划 (批准号: 2012RS4009)、中国博士后科学基金 (批准号: 2012M511399) 和表面功能结构先进制造广东普通高校重点实验室重点项目 (批准号: SFS-KF201006K) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: oyfp04@mails.tsinghua.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: huyw@csu.edu.cn

## 2 模拟方法

分子动力学模拟具有局限性,无法对键的断裂与生成的过程进行模拟<sup>[11]</sup>,而量子化学方法虽然更能体现真实物理过程,但对模拟的原子规模和时间范围均有很大的限制.目前这方面的模拟由于追求计算可行性,不得不采取一系列简化算法,使其结果不具有明确的实验指导意义<sup>[12]</sup>.与这些简化不同,SW缺陷在实验中很常见,且在在有原子空缺缺陷时其转变能垒显著降低<sup>[13,14]</sup>.已有的研究表明<sup>[13]</sup>,多种环境作用均会引起SW缺陷(如催化剂<sup>[15]</sup>、离子束<sup>[13]</sup>、电子束<sup>[13]</sup>等),SW缺陷很可能在CNTs端帽的变化中起重要作用<sup>[16]</sup>.碳网格中SW缺陷的模拟研究已取得成果<sup>[17]</sup>.我们在此基

础上提出可以先随机选择C—C键进行旋转(CNTs中人工形成SW缺陷),并结合Monte Carlo方法模拟碳纳米管构型的跃变过程;然后利用分子动力学对跃变后构型进行弛豫,便可对CNTs端帽的变化等过程进行模拟.此方法可对CNTs端帽的变化情况进行简单而快速的模拟,其模拟时间比量化计算方法长,并且模拟过程可从能量的角度做出分析.因此基于SW缺陷的Monte Carlo模拟虽无法反映真实CNTs端帽的变化过程,仍具有指导意义<sup>[18]</sup>.

另外,此算法设计也考虑了温度因素:在SW缺陷引发环节,缺陷被接受的概率与温度和缺陷所引起的能量差 $\Delta E$ 有关;在分子动力学模拟的环节,所有原子被随机指定了符合在特定温度下玻尔兹曼分布的初始速度.总的模拟流程图如图1所示.

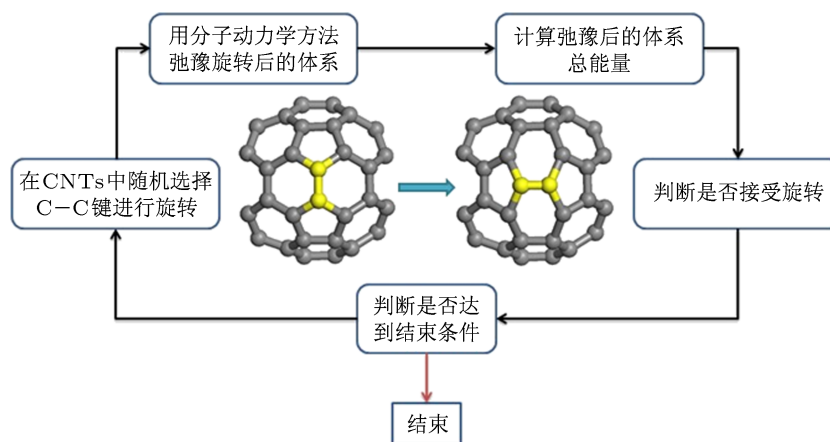


图1 基于Stone-Wales缺陷的分子动力学方法和Monte Carlo模拟流程图

随机旋转C—C键时,垂直于C—C键并经过C—C键中点的平面内的任何矢量都可以作为C—C键 $90^\circ$ 旋转轴,然而SW缺陷只发生在特定的平面(石墨烯中旋转通常发生在其二维平面中).CNTs具有微观3D管状结构,特别在其端帽附近,原子量子态情况复杂,使得这个平面难以确定.本文在调研SW缺陷文献<sup>[19]</sup>的基础上,总结了符合实际的规则,并依此设计了旋转算法.

SW缺陷旋转的轴矢量主要由C—C键附近的成键情况决定.在随机选取C—C键之后,首先将与C—C键两端原子成键的其他碳原子都投影到垂直于C—C键并经过C—C键中点的平面 $\Gamma$ .算法按与末端碳原子相连的原子个数,将成键分成如下三种情况讨论:一是末端与一个原子成键,这种情况下的方向矢量为由原子投影坐标与平面 $\Gamma$ 法向量 $\mathbf{n}$ 的叉乘得出;二是末端与两个原子成键.此时

的方向矢量取两个投影矢量与平面法向量 $\mathbf{n}$ 叉乘的差;三是末端与多于两个原子成键,此时把距离端点最远的两个原子坐标按到端点距离反比加权平均合成“等效原子”,然后再从剩下的原子中按上述规则合成“等效原子”,直至只剩下两个原子,并按两个原子的情况处理.具体情况如表1所示.

按上述方法分别确定待旋转键两端原子的方向矢量,最后取其矢量和作为C—C最终的旋转轴方向.随机选取C—C键并旋转后,用分子动力学(MD)方法对整个体系进行模拟,并计算弛豫后整个体系的能量,模拟步长为1 fs,步数为10.并在MD模拟初始时,根据温度 $T$ 给整个体系中的每个原子指定符合玻尔兹曼分布的随机初始速度.MD模拟和体系能量计算时均使用Tersoff-Brenner势<sup>[20]</sup>.和其他势场相比,该势可以描述体系中化学键的形成和断裂及原子之间化合键的变化<sup>[21]</sup>,并

可较好地支持碳氢体系, 快速计算体系的能量.

将弛豫后的体系总能量  $E_1$  与之前体系总能量  $E_2$  进行比较, 以决定此旋转是否接受. 概率计算改进自 Metropolis Monte Carlo 方法 [22], 即取能量差  $\Delta E = E_1 - E_2$ . 当  $\Delta E > 0$  时, 旋转被接受概率  $P$  由 (1) 式确定, 其中  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为环境温度,  $\text{step}$  为模拟进行的步数,  $\alpha$  为计算时自任选定的参数, 在程序调试时确定, 为一很小的负数.  $\Delta E < 0$  时, 概率  $P$  恒为 1. 可看出, (1) 式中, 概率  $P$  前面部分  $e^{\alpha \text{step}}$  与反应步数有关, 用于控制模拟的收敛, 使得在模拟的前期阶段由 SW 旋转引起的大能量变化被接受的概率大, 有利于越过势垒促进反应的发

生. 概率  $P$  随步数增加而减小, 使得在模拟结束阶段, 整个体系保持稳定. 后半部分  $e^{-\Delta E/kT}$  控制小能量差的  $\Delta E$  被接受的概率大, 而大能量差的  $\Delta E$  被接受的概率小, 有利于得到合理的构型.

$$P = e^{\alpha \text{step}} e^{-\Delta E/kT}, \quad (1)$$

上述步骤每进行完一个循环, 都进行程序终止判断. 此算法中结束判断的条件有三个, 达到其中任意一个即结束模拟: 一是模拟步数大于设定的最大步数时; 二是在一定步数长度内体系能量改变小于某一设定值时; 三是随机旋转后的构型连续未被接受的步数达到设定步数时.

表 1 C—C 键端点原子旋转方向矢量的确定方法

成键的原子个数 $N$	端点原子方向矢量的确定	示意图
$N = 1$	投影矢量: $\mathbf{R}_3 = \frac{\mathbf{e}}{ \mathbf{r}_{2,3} } \sin(\mathbf{n}, \mathbf{r}_{2,3})$ 方向矢量: $\mathbf{r} = \mathbf{r}_3 = \frac{\mathbf{R}_3 \times \mathbf{n}}{ \mathbf{R}_3 \times \mathbf{n} }$ 其中 $\mathbf{e}$ 为 3 号原子在 $\Gamma$ 上投影的 单位矢量, $\mathbf{r}_{2,3}$ 为 3 号原子相对于 2 号原子的位矢	
$N = 2$	投影矢量 $\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4$ 求法同上: $\mathbf{R}_n = \frac{\mathbf{e}}{ \mathbf{r}_{2,n} } \sin(\mathbf{n}, \mathbf{r}_{2,n})$ 方向矢量: $\mathbf{r} = \frac{\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4}{ \mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4 }$ 其中, $\mathbf{r}_3 = \mathbf{R}_3 \times \mathbf{n}, \mathbf{r}_4 = \mathbf{R}_4 \times \mathbf{n}$	
$N > 2$	将与端点成键原子按距离标号 $3 \sim n+2$ 等效原子位矢: $\mathbf{r}_{2n} = \frac{ \mathbf{r}_{2,n+2}  \cdot \mathbf{r}_{2,n+1} +  \mathbf{r}_{2,n+1}  \cdot \mathbf{r}_{2,n+2}}{ \mathbf{r}_{2,n+2}  +  \mathbf{r}_{2,n+1} }$ 将等效原子看做真实原子, 依次求至 $N = 2$ , 并按 $N = 2$ 情况处理	

### 3 结果与讨论

利用上述方法, 本文对单根开口的 CNT (9, 0) 闭合过程以及 CNT (5, 5) 和 CNT (9, 0) 对接过程进行了模拟. 同时, 对整个闭合和异质器件对接的过程进行了分析和讨论.

图 2 是单根开口的 CNT (9, 0) 通过该方法的闭合模拟, 模拟时的温度设定为 2000 K. 闭合模拟时一端固定, 另一端放开. 图的下半部分是每一步变化后的体系总能量曲线, 其中横坐标是模拟步数, 纵坐标是体系总能量. 闭合过程中, 30 步时, 断口处

出现第一个六元环; 60 步时出现五个五元环、一个六元环和一个七元环结构; 120 步时增加了一个六元环; 180 步时, CNTs 端口完全闭合; 210 步以后, 体系在经过多次微调以后, 已逐渐趋于稳定状态.

总体的能量曲线呈现震荡减小的趋势, 体系总能量随着碳原子连接形成的五元环和六元环的数目增多而减小. 在闭合过程中有中间状态的能量高于初始状态和结束状态, 并且结束状态的总能量小于初始状态能量. 这表明: 1) 端口闭合的 CNTs 较开口的碳纳米管能量更低, 更稳定; 2) 开口 CNTs 闭合的过程需要越过一定的势垒才能达到端口闭

合的稳定状态. 在对应的 CNTs 生长制备中, 碳纳米管端口处的游离碳原子和催化剂可能促使 CNTs 端口闭合 [21].

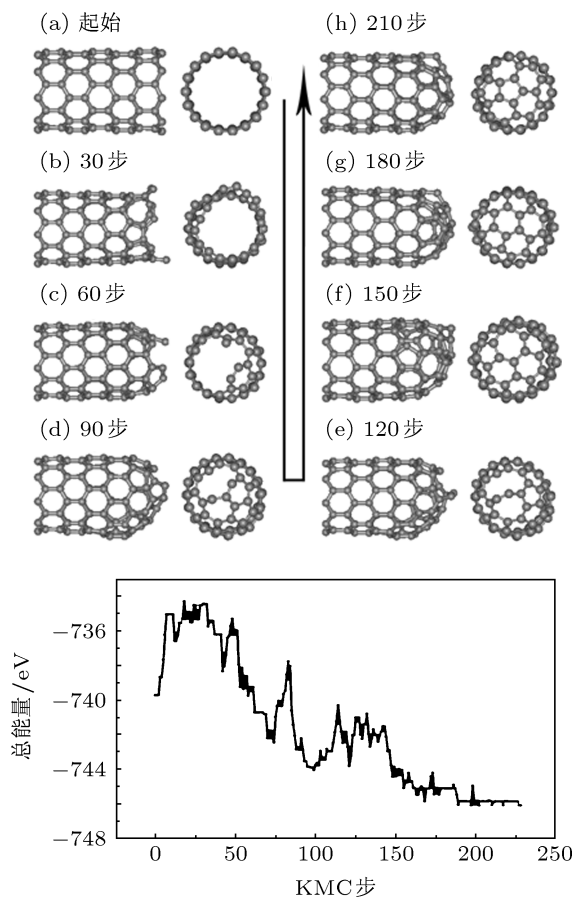


图2 开口 CNT(9,0) 端帽闭合过程中间状态图以及能量变化曲线

图 3 是 CNT (5,5) 与 CNT (9,0) 对接形成异质结的过程. 从图 3 可看出碳纳米管的对接在初期由在端帽处的两个碳原子实现, 然后通过一系列的演变, 使得连接逐步扩大. 在对接中的某些阶段, 两根碳纳米管的位置与初始位置偏离很大. 可看出, 在 60 步的时候, 两根碳纳米管的主轴由初始时的  $0^\circ$  变为  $60^\circ$ . 但在模拟后期由于不断调整, 两端的 CNTs 几乎回到初始时平行的位置. 这表明 CNTs 在形成异质结时, 两根 CNTs 的中轴成一定角度, 有利于对接发生. 模拟遵循能量最低原理, 可推断不同手性的 CNTs 形成的异质结越直, 具有的能量越低, 也越稳定. CNTs 连接的过程有可能是先形成较大的缺陷的破缺, 使得两根碳纳米管“顺利”连接, 然后再逐步修复缺陷使异质结趋于稳定.

图 4 中构成五元环/七元环等缺陷的碳原子用黄色标记, 参与组成六元环的“正常态”碳原子用灰

色部分显示. SW 缺陷在整个对接过程中一直动态的产生与复合, 但可以看出在前期 (50 步左右) 体系产生了较多的缺陷, 在后期缺陷逐渐减少. 在对接发生时缺陷主要集中在两碳纳米管的接口部分, 即原端帽部分. 中后期缺陷演变为五元环/七元环的形式存在, 并且多数缺陷逐渐以七元环 - 五元环复合成六元环的方式消失, 另有部分无法复合的在对接的中期和后期通过向两端扩散的方式转移.

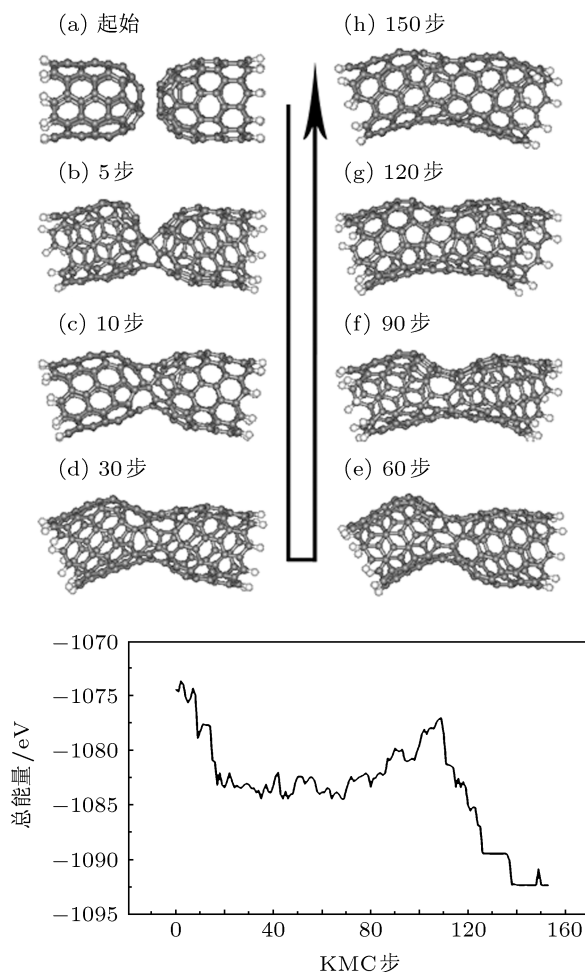


图3 CNT (5,5) 与 CNT (9,0) 对接形成异质结的中间状态图和能量变化曲线

## 4 结论

基于 SW 缺陷演变, 本文模拟了单根/两根带端帽碳纳米管的闭合/对接过程. 通过其能量变化曲线, 发现该模拟方法能得到比较合理的演变过程和最终构型, 并且能在一定程度上模拟五元环/七元环的拓扑转移演变, 因而这种模拟 CNTs 对接成异质结是可行的方式. 两根不同管型的 CNTs 对接时, 初期会在接口处会产生较多缺陷, 多数缺陷逐渐以

七元环 - 五元环复合成六元环的方式消失, 少数以五元环/七元环形式存在, 并在演变的中期和后期逐渐向两端扩散. 所有模拟均根据能量最低原理来模拟, 较好地反映了真实情况下使其自身趋于更加稳定的演变过程, 并且最终都得到了稳定构型. 另外

这种模拟方法可以根据特定实验环境进行改进, 如根据光照, 离子束, 电子射线<sup>[23]</sup>和催化剂对 SW 缺陷产生的影响, 将已有的缺陷接受概率予以替换, 从而研究特殊情况下的碳体系的演变.

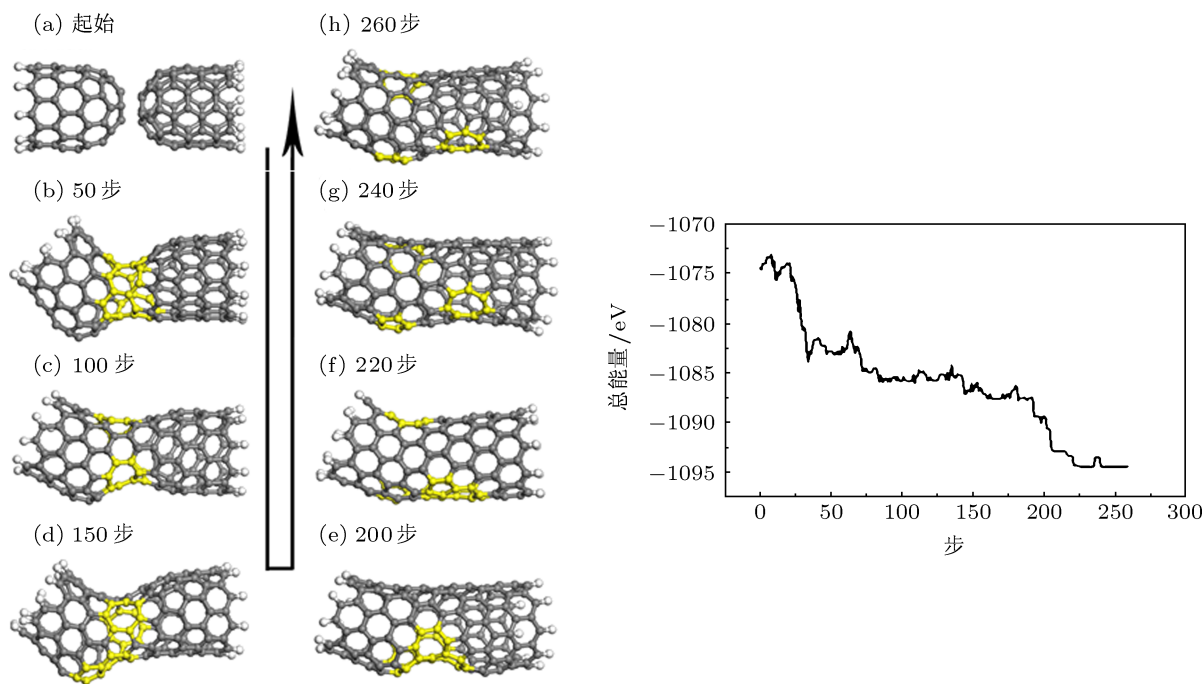


图4 CNT 对接过程中缺陷迁移示意图和能量变化曲线

- [1] Iijima S, Ichihashi T 1993 *Nature* **363** 603
- [2] Avouris P 2009 *Phys. Today* **62** 34
- [3] Avouris P, Appenzeller J, Martel R, Wind S J 2003 *Proc. IEEE* **91** 1772
- [4] Yang Z, Shi Y, Gu S L, Shen B, Zhang R, Zheng Y D 2002 *Physics* **31** 624 (in Chinese) [杨铮, 施毅, 顾书林, 沈波, 张荣, 郑有焯 2002 物理 **31** 624]
- [5] Hernandez E, Meunier V, Smith B W, Rurani R, Terrones H, Nardelli M B, Charlier J C 2003 *Nano Lett.* **3** 1037
- [6] Ohta Y, Okamoto Y, Page A J, Irle S, Morokuma K 2009 *ACS Nano* **3** 3413
- [7] Zhang Q M, Wells J, Gong X, Zhang Z 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205413
- [8] Zhao Y, Yakobson B, Smalley R E 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 185501
- [9] Ding F, Xu Z, Yakobson B, Young R, Kinloch I, Cui S, Monthieux M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 041403
- [10] Smith B W, Monthieux M, Luzzi D E 1998 *Nature* **396** 323
- [11] Neyts E C, Shibuta Y, van Duin A C T, Bogaerts A 2010 *ACS Nano* **4** 6665
- [12] Ohta Y, Irle S, Morokuma K 2008 *ACS Nano* **2** 1437
- [13] Narlikar A V, Fu Y Y E 2009 *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology* (Oxford: Oxford Univ. Press) p68
- [14] Ewels C P, Heggie M I, Briddon P R 2002 *Chem. Phys. Lett.* **351** 178
- [15] Burgos J C, Reyna H, Yakobson B I, Balbuena P B 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 6952
- [16] Kim Y H, Lee I H, Chang K J, Lee S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 065501
- [17] Zhao Y, Smalley R, Yakobson B I 2002 *Phys. Rev. B* **66** 195409
- [18] Han S, Yoon M, Berber S, Park N, Osawa E, Ihm J, Tománek D 2004 *Phys. Rev. B* **70** 113402
- [19] Ma J, Alfè D, Michaelides A, Wang E 2009 *Phys. Rev. B* **80** 033407
- [20] Li F, Bai S, Zheng H, Zhou L G, Cheng H M 2001 *New Carbon Mater.* **16** 73 (in Chinese) [李峰, 白朔, 郑宏, 周龙光, 成会明 2001 新型碳材料 **16** 73]
- [21] Li M L, Lin F, Chen Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 016102 (in Chinese) [李明林, 林凡, 陈越 2013 物理学报 **62** 016102]
- [22] Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 6
- [23] Li L X, Su J B, Wu Y, Zhu X F, Wang Z G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 036401 (in Chinese) [李论雄, 苏江滨, 吴燕, 朱贤方, 王占国 2012 物理学报 **61** 036401]

# Formation of all carbon heterojunction: through the docking of carbon nanotubes\*

Jiao Xue-Jing<sup>1)</sup> Ouyang Fang-Ping<sup>1)†</sup> Peng Sheng-Lin<sup>1)</sup> Li Jian-Ping<sup>2)</sup>  
Duan Ji-An<sup>2)</sup> Hu You-Wang<sup>2)‡</sup>

1) (School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410114, China)

2) (College of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, The State Key Laboratory of High Performance and Complex Manufacturing, Changsha 410083, China)

(Received 25 September 2012; revised manuscript received 12 January 2013)

## Abstract

Based on Stone-Wales (SW) defect evolution theory and molecular dynamics, we simulate the docking process of two capped carbon nanotubes (CNTs) of different types to form a heterojunction using Monte Carlo methods. First, an algorithm for a fast simulation of the cap change in CNTs is put forward and the cap formation of single CNTs with open ends is simulated, by applying this method. SW defect evolution is designed as a leap change simulation of these caps, represents C–C bond formation and breakage, while molecular dynamics is used to simulate the gradient change of the relative bond distance between the C atoms. The coalescence process of forming heterojunction is also studied here. These simulations show that the process of docking is first to generate a large number of defects, which will precipitate the coalescence, then many defects disappear through the compound, finally the remaining defects transfer to the ends of this heterojunction in the form of pentagon/heptagon rings, thus leading to the reduced overall energy.

**Keywords:** carbon nanotube, Monte Carlo, stone-wales defect, molecular dynamic

**PACS:** 61.48.De, 02.70.–c, 61.72.Lk

**DOI:** 10.7498/aps.62.106101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91023031, 51272291), the Natural Science Foundation of Hunan Province of China (Grant No. 11JJ4001), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2012M511399), Science and Technology Program of Hunan Province of China (Grant No. 2012RSJ4009) and the Foundation of Key Laboratory of Surface Functional Structure Manufacturing of Guangdong Higher Education Institutes, China (Grant No. SFS-KF201006K).

† Corresponding author. E-mail: oyfp04@mails.tsinghua.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: huyw@csu.edu.cn