

径向压缩碳纳米管的电子输运性质

林漪旒 马立 杨权 耿松超 叶茂盛 陈涛 孙立宁

Electron transport properties of carbon nanotubes with radial compression deformation

Lin Yi-Ni Ma Li Yang Quan Geng Song-Chao Ye Mao-Sheng Chen Tao Sun Li-Ning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 027301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211370

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211370>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯纳米带电极同分异构喹啉分子结电子输运性质

Electron transport properties of isomeric quinoline molecule junction sandwiched between graphene nanoribbon electrodes

物理学报. 2019, 68(23): 237302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191154>

多壁碳纳米管与金属表面间接接触行为的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of contact behaviors between multiwall carbon nanotube and metal surface

物理学报. 2021, 70(10): 106101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202194>

界面羟基对碳纳米管摩擦行为和能量耗散的影响

Influences of hydroxyl groups on friction behavior and energy dissipation of carbon nanotube

物理学报. 2018, 67(7): 076101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180311>

一氧化碳纳米管束低压相的第一性原理研究

First-principles prediction of carbon monoxide nanotube bundles in low pressure phase

物理学报. 2019, 68(21): 217101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190539>

基于扫描电子显微镜的碳纳米管拾取操作方法研究

Method of picking up carbon nanotubes inside scanning electron microscope

物理学报. 2018, 67(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180347>

碳纳米管的可控长度拾取及导电性分析

Length-controllable picking method and conductivity analysis of carbon nanotubes

物理学报. 2020, 69(6): 068801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191298>

径向压缩碳纳米管的电子输运性质*

林旂旒¹⁾ 马立^{1)†} 杨权^{1)‡} 耿松超¹⁾ 叶茂盛¹⁾ 陈涛^{2)††} 孙立宁²⁾

1) (上海大学机电工程与自动化学院, 上海 200072)

2) (苏州大学, 机器人与微系统研究中心, 苏州 215021)

(2021年7月23日收到; 2021年9月16日收到修改稿)

研究径向压缩形变对碳纳米管电子输运性质的影响对搭建微纳碳基电子器件具有重要意义. 本文利用分子动力学模拟方法研究了碳纳米管与金属界面接触构型, 得出碳纳米管径向压缩形变的规律. 模拟结果表明: 碳纳米管在水平接触金属表面后, 其稳定状态下的径向压缩形变大小会受接触长度、管径大小、金属种类和片层数量的影响. 基于紧束缚密度泛函理论和非平衡格林函数结合的第一性原理, 系统地研究了不同直径、手性、片层、径向压缩形变碳纳米管的电子输运性质. 研究表明: 金属性单壁碳纳米管的电流呈线性增长趋势, 且电流-电压的大小只与偏压有关, 与直径大小无关; 当其存在径向压缩形变时, 电流在大偏压下增长趋势减缓, 甚至会出现平台效应. 半导体性单壁碳纳米管的导通电流随着径向压缩形变的增加而减小, 电流-电压曲线逐渐从半导体特性向金属特性转变. 随着径向压缩形变的增加, 双壁碳纳米管的电流-电压曲线变化规律与金属性单壁碳纳米管的电流-电压曲线变化规律一致, 但在相同偏压下, 双壁碳纳米管的电流比单壁碳纳米管的电流高1倍; 三壁碳纳米管的电流-电压曲线存在较大的振荡波动.

关键词: 碳纳米管, 电子输运性质, 径向形变, 第一性原理

PACS: 73.63.Rt, 71.15.Mb, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.71.20211370

1 引言

碳纳米管 (carbon nanotube, CNTs) 具有优越的电子输运及物理学等特性^[1-5], 自1991年被发现以来一直是新型材料领域研究的热点^[6], 在纳米碳基电子器件^[7-9]和微纳集成电路等方面有着广泛的应用前景. 弹道运输特性的碳纳米管可以代替传统金属导线, 承载高出几个数量级的电流, 是纳米电子器件和微纳电路的理想导线, 由半导体性碳纳米管作为沟道材料组装成的场效应晶体管^[10-12]具有优异的开关比, 可以取代传统硅基场效应晶体管来延续摩尔定律的发展.

单壁碳纳米管分为金属型和半导体型, 双壁碳纳米管根据其内壁和外壁电学特性的不同呈现出不同的性质, 单壁、双壁碳纳米管作为基本单元经常被用于研究碳纳米管电子输运特性的研究^[13-16]. Wen等^[17]制备了多壁碳纳米管填充的SiO₂基复合材料, 讨论了多壁碳纳米管微电流网络中迁移和跳跃电子的输运性质, 并探究了多壁碳纳米管含量和温度对电子输运和电导率的影响. 利用密度泛函理论结合非平衡格林函数计算方法, Berdiyrov等^[18]研究了碳纳米管包封对一维同素异形体碳炔链电子输运性质的影响, 碳纳米管尺寸越小, 碳炔结构的变化越明显, 导致电子输运能力强烈降低; Algharagholy^[19]研究了缺陷碳纳米管的电子性能,

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB1309200) 和国家自然科学基金 (批准号: 61573238) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: malian@shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: Aidi168@shu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: chent@suda.edu.cn

缺陷的存在导致了高度无序的绝缘结构, 随着缺陷长度的增加, 碳纳米管电子输运性质受到这种结构抑制的影响越严重; Teichert 等^[20]研究了碳纳米管中缺陷导致的长程变形对其电子输运性质的影响; Ohnishi 等^[21]通过比较金属碳纳米管变形后的电子态和几何结构, 分析了单轴压缩应变对电子输运性质的影响; Srivastava 等^[22]计算了由金属和半导体单壁碳纳米管组合而成的 (5, 4) @ (9, 9), (4, 4) @ (10, 9), (5, 4) @ (10, 9) 双壁碳纳米管的电子透射系数, 使单壁碳纳米管以合适的形式组合成双壁碳纳米管, 为设计场效应晶体管、逻辑门和其他纳米器件提供了基础. 采用密度泛函理论和分子动力学 (MD) 计算方法, Espinosa-Torres 等^[23]计算了一系列小直径的碳纳米管 (扶手椅型和锯齿型) 和 26 种双壁碳纳米管组合的电子结构性质, 证明了系统的电子结构性质决定了电子通过碳纳米管界面运输的能力. 在组装纳米电子器件过程中, 碳纳米管与金属表面之间存在范德瓦耳斯力, 范德瓦耳斯力会使得碳纳米管产生径向压缩形变^[24], 而径向压缩形变会影响碳纳米管自身的电子结构和电子输运能力^[25-28], 但是目前缺乏有效可靠的研究详细阐明这些问题.

本文基于经典分子动力学研究碳纳米管与金属表面接触而产生径向压缩形变的行为, 利用紧束缚密度泛函 (DFTB) 方法探究碳纳米管在不同径向压缩形变下的电子输运特性, 旨在揭示碳纳米管的径向压缩形变对电子输运特性的影响及其变化规律, 为设计制作基于碳纳米管的纳米电子器件提供理论依据.

2 模型及计算方法

本文使用分子动力学方法模拟多壁碳纳米管与金属接触过程, 选取直径为 8.14 和 14.92 Å 的单壁碳纳米管 (6, 6), (11, 11) 及不同片层且直径为 14.92 Å 的多壁碳纳米管, 搭建厚度为 15 Å 的金、铝、铂 (1, 0, 0) 晶格来构成 57.68 Å × 57.68 Å × 75.77 Å 的超胞体. 选用 COMPASS 力场、正则系综 (NVT) 来进行碳纳米管与金属界面之间的分子动力学模拟. 为了得到较为精确的结果, 截止距离设置在 15.5 Å, 总模拟时间设置为 100 ps, 计算步长为 1 fs, 每 1000 步输出一次. 分子动力学模拟的基本原理是假定所有粒子遵循牛顿运动力学规律,

求解多原子相互作用的牛顿方程, 通过相互作用势能来体现体系的量子行为. 各粒子间作用力通过对势能函数求导得出: $F_i = -\nabla_i U$, 其中 U 为分子势能, ∇ 为哈密顿算子. 本文使用范德瓦耳斯能差值以及结合能来表征碳纳米管与金属表面的接触强度. 结合能定义为 $E_{\text{Binding}} = E_{\text{Total}} - E_{\text{CNT}} - E_{\text{Metal}}$, 其中 E_{Total} 为碳纳米管与金属表面体系的总能量, E_{Binding} 为碳纳米管与金属原子的结合能, E_{Metal} 为没有碳纳米管的金属表面能量, E_{CNT} 为没有金属表面的碳纳米管能量.

为了研究多壁碳纳米管的电子输运性质, 选取不同直径、手性的单壁碳纳米管 (6, 6), (11, 0), (11, 11) 以及相同直径、不同片层的多壁碳纳米管. 计算碳纳米管电子输运性质的模型是由碳纳米管原胞经几何优化后沿传输方向周期性拓展 10 个单位而构成的超胞体, 如图 1 所示, 左右各选取 2 个周期作为半无限长电极, 选取 8 个周期作为中心散射区.

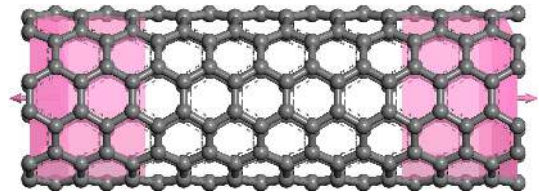


图 1 碳纳米管电子输运性质计算模型

Fig. 1. Calculation model for the electron transport properties of CNT.

本文基于 DFTB 计算电子结构, 第一性原理结合非平衡格林函数 (NEGF)^[29,30] 计算电子透射谱、电流-电压曲线. 密度泛函方法 (DFT) 可以比较精确地描述几百个原子的几何和电子特性, 但是对于更大原子数、更为复杂的体系, 密度泛函方法的研究受到很大的限制, 而 DFTB 融合了 DFT 的精确性和紧束缚方法 (TB) 的高效性. DFTB 具体的计算方法及参数设置如表 1 所列.

通过碳纳米管的电流可以根据 Landauer-Buttiker 公式^[31] 进行计算:

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E, V_B) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE, \quad (1)$$

其中, $T(E, V_B)$ 是电压在 V_B 时电子能量为 E 的电子从左电极流向右电极的透射系数, 可以由推迟和超前格林函数及线宽函数求得; $f(E - \mu_L)$ 和 $f(E - \mu_R)$ 分别为左、右电极的费米-狄拉克分布函数; μ_L 和 μ_R 分别为左、右电极的化学势, 外部偏压 $V_B = \mu_L - \mu_R$, 能量积分区域为 $[\mu_L, \mu_R]$.

表 1 DFTB 的计算方法及参数设置

Table 1. Scheme and parameter setting up in calculations with DFTB.

电子态描述及求解方法	计算方法	参数设置
结构优化	算法	Smart精确计算法
	精度控制	能量0.02 kcal/mol
		力0.1 kcal/(mol·Å)
		应力0.05 GPa 位移0.001 Å 最大步数500
Slater-Koster参数	CHNO	
哈密顿量对角化	Divide and conquer本征求解法	
自洽场计算	自洽电荷(SCC)	收敛阈值 1×10^{-8} eV 最大循环次数500
	Broyden电荷混合	最大混合幅度0.05
布里渊区K点取样(电子输运)	均匀分布	0.02/Å
泊松求解	边界区域缓冲长度	7.5 Å
	泊松网格最大网格间距	0.5 Å
	电极区域边界条件	Dirichlet
	非电极区域边界条件	Neumann
	电极区域缓冲长度	0.3 Å

3 结果与讨论

3.1 碳纳米管与金属界面接触的分子动力学模拟

碳纳米管的尺寸较小, 需要借助集成在扫描电子显微镜 (SEM) 里的微纳操作机进行拾取、转移、放置等操作来组装纳米电子器件. 如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 当碳纳米管与表面镀金的原子力显微镜探针 (AFM) 的距离足够近, 在 SEM 下发生位移突变时可以判断出碳纳米管与 AFM 发生接触.

图 2(c) 和图 2(d) 给出碳纳米管与金界面接触前的侧视图和主视图模型, 考虑到碳纳米管与金界面接触行为的产生主要是由于范德瓦耳斯力的作用, 建立了端部开口不加氢的碳纳米管模型, 避免了模拟过程中氢键能与静电能的影响, 与宏观实验相符合. 碳纳米管与金界面接触稳定后的状态如图 2(e) 和图 2(f) 所示, 碳纳米管靠近金界面并且在径向上有压缩形变.

为了系统地解释碳纳米管与金属界面接触后的径向压缩形变程度与碳纳米管的直径、片层、接触长度、金属材料的性质等因素之间的关系, 建立了不同直径、长度的单壁碳纳米管 (6, 6) 和 (11, 11),

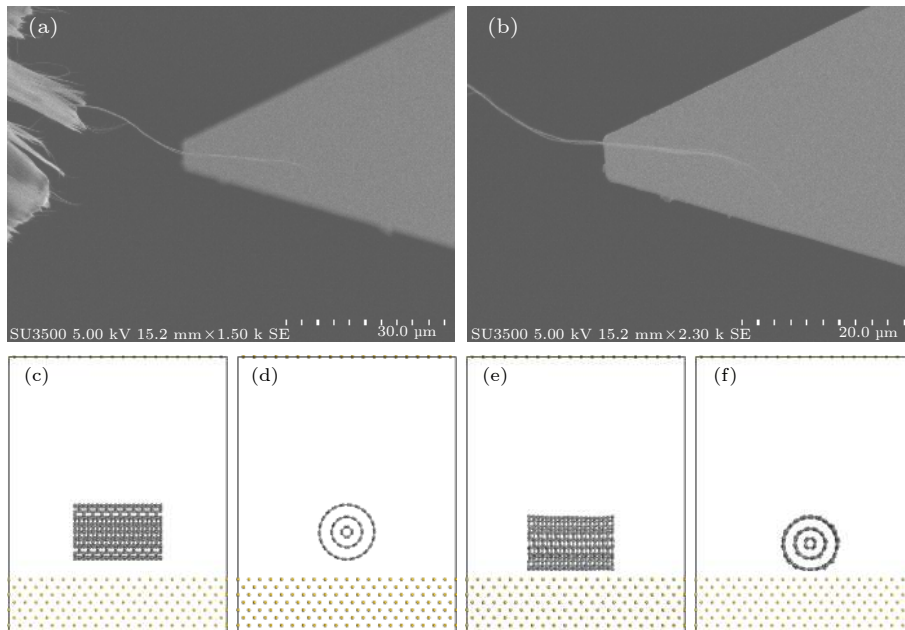


图 2 多壁碳纳米管及其分子动力学模型 碳纳米管和 AFM (a) 接触前和 (b) 接触后的 SEM 图像; 原子模型的 (c) 侧视图和 (d) 主视图; 径向压缩形变后原子模型的 (e) 侧视图和 (f) 主视图

Fig. 2. Picked CNT and its molecular dynamic model: CNT and AFM (a) before contact, (b) after contact; (c) side view and (d) front view of model; after collapse (e) side view and (f) front view of model.

不同片层的多壁碳纳米管 (6, 6) @ (11, 11) 和 (2, 2) @ (6, 6) @ (11, 11) 与金属金、铝、铂的模型, 如图 3 所示. 并对上述模型进行了分子动力学模拟, 得到的范德瓦耳斯能差、结合能以及径向压缩形变的大小如表 2 所列.

碳纳米管在受到范德瓦耳斯力的牵引作用逐渐靠近金属表面并形成稳定状态时会产生径向压缩形变并出现轻微的旋转及轴向位移, 设 ϵ_r 表示碳纳米管的径向压缩形变量, 定义 ϵ_r 为初始直径和最终直径之差与初始直径的比值. 本文使用范德瓦耳斯能差值以及结合能来表征碳纳米管与金属表面的黏着强度, 结合能的负值表示碳纳米管与金属表面存在吸附作用. 如图 4(a), (c) 及表 2 所示, 当单

壁碳纳米管 (6, 6) 以 11.095, 23.422 和 48.078 Å 的长度分别与金表面接触形成稳定状态后, 碳纳米管径向压缩形变量 ϵ_r 分别为 0.1220, 0.1074 和 0.0988, ϵ_r 与碳纳米管的长度成反比, 即直径相同的单壁碳纳米管的管长越长, ϵ_r 越小, 同时原子数的增多导致范德瓦耳斯能差与结合能增大, 使得碳纳米管与金属界面的黏着强度增加. 当单壁碳纳米管 (11, 11) 以相同长度 23.410 Å 分别与金、铝、铂金属表面接触形成稳定状态后, 由于金属材料性质的不同, 碳纳米管与铂表面接触引起的范德瓦耳斯能差及结合能最大, 得到的黏着强度也就最大, 稳定状态下的 ϵ_r 为 0.2494; 碳纳米管与铝表面接触引起的范德瓦耳斯能差及结合能最小, 得到的黏着强度也就

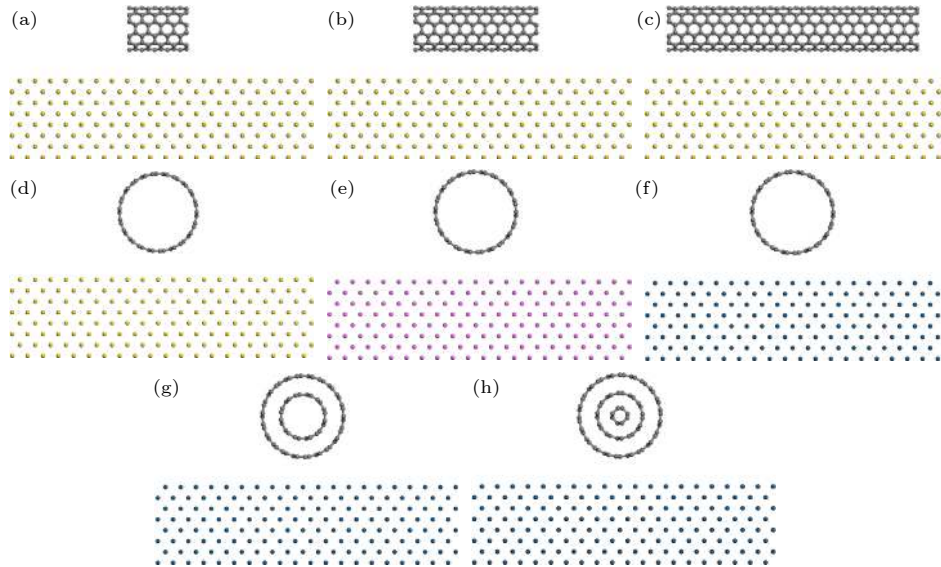


图 3 碳纳米管与金属表面接触模型. 接触长度为 (a) 11.095 Å, (b) 23.422 Å, (c) 48.078 Å 的扶手椅型碳纳米管 (6, 6) 与金; 扶手椅型碳纳米管 (11, 11) 与 (d) 金、(e) 铝、(f) 铂; (g) 双壁碳纳米管与铂; (h) 三壁碳纳米管与铂

Fig. 3. Contact behavior of CNT on metal. Armchair CNT(6, 6) on gold with contact length of (a) 11.095 Å, (b) 23.422 Å, (c) 48.078 Å. Armchair CNT(11, 11) contact behavior on (d) gold, (e) aluminium, (f) platinum. (g) DWCNT contact behavior on platinum. (h) MWCNT contact behavior on platinum.

表 2 碳纳米管与金属界面接触的分子动力学模拟
Table 2. Molecular dynamic of different CNT on different metal.

碳纳米管类型	管长/Å	金属类型	初始直径/Å	最终直径/Å	径向压缩形变量	范德瓦耳斯能差/(kcal·mol ⁻¹)	结合能/(kcal·mol ⁻¹)
(6, 6)	11.095	金	8.14	7.147	0.1220	121.3	-418.13
	23.422			7.266	0.1074	261.97	-743.75
	48.078			7.336	0.0988	490.28	-1453.96
(11, 11)	23.410	金	14.92	11.960	0.1984	347.65	-1172.86
		铝		12.558	0.1583	250.96	-1094.97
		铂		11.199	0.2494	495.91	-1307.86
(6, 6) @ (11, 11)	23.400	铂	14.92	13.477	0.0967	427.66	-1769.67
(2, 2) @ (6, 6) @ (11, 11)	23.456	铂	14.92	13.850	0.0717	428.89	-1867.47

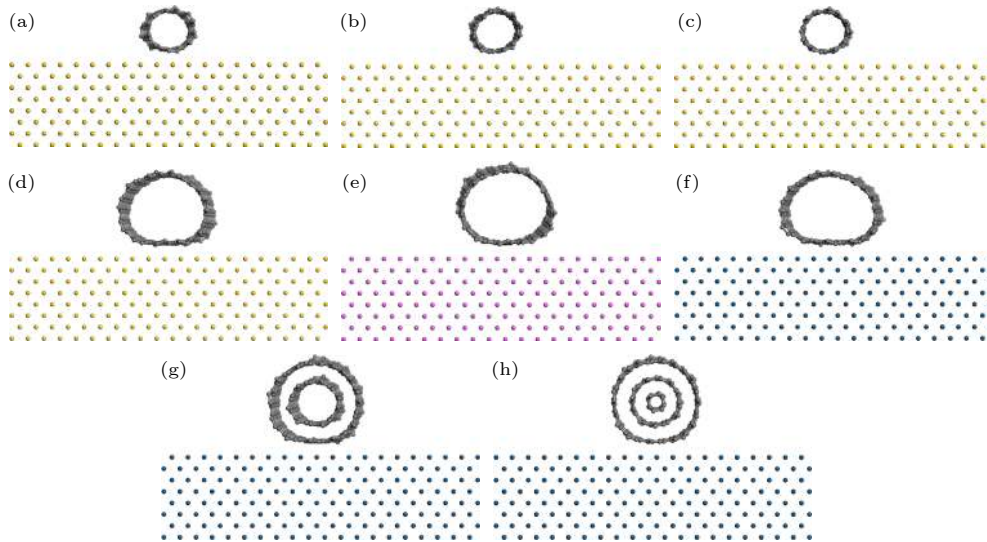


图 4 碳纳米管径向压缩形变后原子模型主视图接触长度为 (a) 11.095 Å, (b) 23.422 Å, (c) 48.078 Å 的扶手椅型碳纳米管 (6, 6) 与金; 扶手椅型碳纳米管 (11, 11) 与 (d) 金、(e) 铝、(f) 铂; (g) 双壁碳纳米管与铂; (h) 三壁碳纳米管与铂

Fig. 4. Front view after collapse of CNT. Armchair CNT(6, 6) on gold with contact length of (a) 11.095 Å, (b) 23.422 Å, (c) 48.078 Å. Armchair CNT (11, 11) contact behavior on (d) gold, (e) aluminium, (f) platinum. (g) DWCNT contact behavior on platinum. (h) MWCNT contact behavior on platinum.

最小, ε_r 为 0.1583. 通过分子动力学模拟后得到单壁碳纳米管 (6, 6) 和 (11, 11) 与金表面接触后的 ε_r 分别为 0.1074 和 0.1984, 单壁碳纳米管的直径越大, 范德瓦耳斯能差以及结合能增加, 黏着强度相应增大, ε_r 也越大. 当直径、长度相同的碳纳米管以单壁、双壁、三壁的形式与铂表面接触后得到的 ε_r 分别为 0.2494, 0.0967 和 0.0717, 碳纳米管的管壁越多, ε_r 就越小, 但是管壁的增多并没有引起范德瓦耳斯能差的变化, 这是由于管壁之间互相存在排斥和吸引作用, 碳纳米管的层间相互作用抵消了一部分碳纳米管与金属表面接触后引起的范德瓦耳斯能, 而结合能的大小由于原子数的增多而上升, 黏着强度增加.

上述分析表明: 碳纳米管的直径大小、片层数量、碳纳米管与金属的接触长度以及金属材质对碳纳米管的径向压缩形变具有不可忽视的影响. 当使用碳纳米管进行电子器件的组装时, 应当选取直径较小的多壁碳纳米管作为操作对象, 并选用与碳纳米管接触时能够形成较大范德瓦耳斯能差以及结合能的金属材质 (例如铂) 作为源漏极, 同时在操作过程中增加碳纳米管与金属之间的接触长度, 这些既能保证碳纳米管和金属之间存在较大的黏着力, 也能减少碳纳米管的径向压缩形变量, 以维持碳纳米管本身的电子输运特性.

3.2 碳纳米管电子输运性质

为了系统地解释碳纳米管径向压缩形变对其电子输运特性的影响, 首先研究径向压缩形变量 ε_r 对直径不同的扶手椅型单壁碳纳米管电子输运性质的影响, 分别选取直径为 8.14 和 14.92 Å 的扶手椅型碳纳米管 (6, 6) 和 (11, 11) 作为研究对象, 并依次选用 0, 0.10 和 0.15 的径向压缩形变量 ε_r 进行模拟. 图 5(a) 和图 5(b) 分别给出在 $[-2 \text{ V}, +2 \text{ V}]$ 的偏压范围内扶手椅型碳纳米管 (6, 6) 和 (11, 11) 在不同 ε_r 下的电流-电压曲线. 由图 5 可知, 扶手椅型碳纳米管在不同 ε_r 的情况下, 其隧穿电流均关于 (0, 0) 点对称, 电流在 $[-1.3 \text{ V}, +1.3 \text{ V}]$ 较小的偏压范围内呈线性变化; 扶手椅型碳纳米管 (6, 6) 和 (11, 11) 的直径并不相同, 但在无 ε_r 时, 最大正负偏压下电流的最值均在 300 μA 附近. 随着正负偏压的绝对值的增大, 电流-电压曲线由线性状态向非线性状态转变, 并且 ε_r 越大, 非线性特征越明显. 当 ε_r 为 0.15 时, 扶手椅型碳纳米管 (6, 6) 的电流在 $[-2.0 \text{ V}, -1.6 \text{ V}]$ 和 $[1.6 \text{ V}, 2.0 \text{ V}]$ 偏压范围内的增量非常小, 甚至有些降低, 说明电子导电通道并没有随着偏压的增加而增加, 存在电子导电平台效应. 这是由于径向压缩形变使得碳纳米管的直径变小, 在相对较高的偏压下电子动能增大, 电子间散射增强, 导致了电流随偏压的增大不再线性增

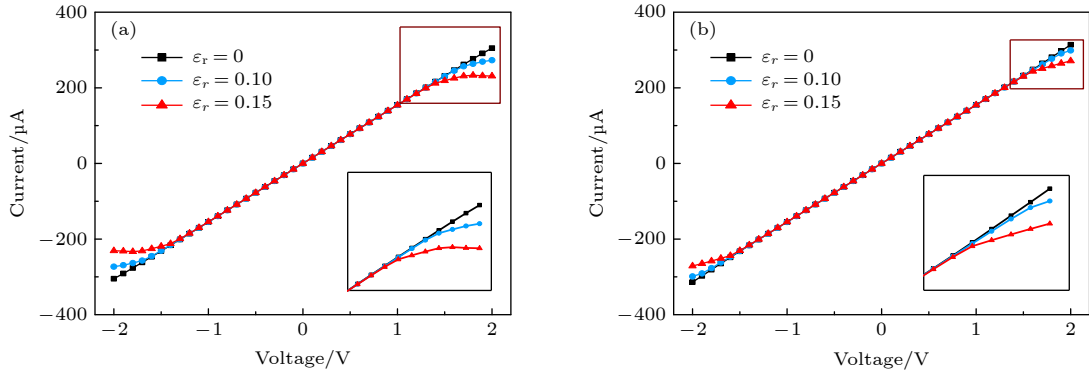


图 5 扶手椅型碳纳米管在 ϵ_r 为 0, 0.10 和 0.15 下的电流-电压 (I - V) 曲线 (a) (6, 6); (b) (11, 11)

Fig. 5. Current-voltage (I - V) curve of armchair CNT with the radial deformation of 0, 0.10 and 0.15: (a) (6, 6), (b) (11, 11).

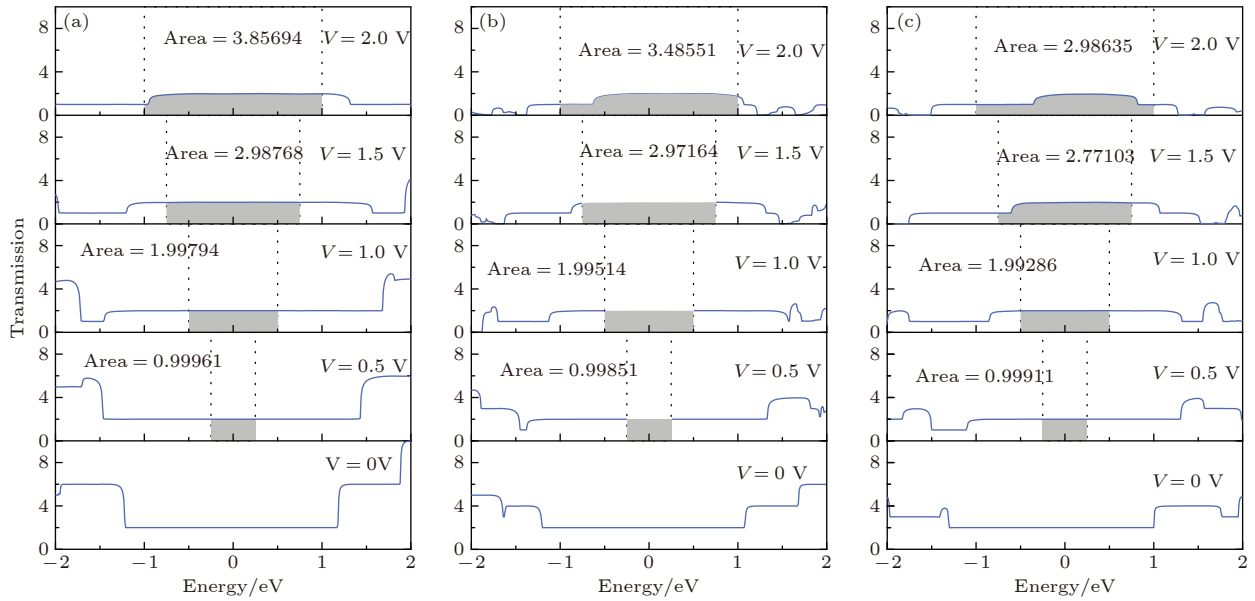


图 6 扶手椅型碳纳米管 (6, 6) 在 0, 0.5, 1.0, 1.5 及 2.0 V 偏压下的透射谱 (a) $\epsilon_r = 0$; (b) $\epsilon_r = 0.10$; (c) $\epsilon_r = 0.15$

Fig. 6. Transmission spectrum of Armchair CNT (6, 6) under the bias voltage of 0, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 V with different radial deformation: (a) $\epsilon_r = 0$; (b) $\epsilon_r = 0.10$; (c) $\epsilon_r = 0.15$.

加. 研究表明, 扶手椅型碳纳米管受到的径向压缩形变越大, 碳纳米管电流-电压曲线非线性特征越明显; 碳纳米管的直径越大, 径向压缩形变对其电子运输能力的影响越小.

为了进一步分析图 5 中电流-电压曲线的变化规律, 图 6(a)—图 6(c) 分别给出 ϵ_r 为 0, 0.10 以及 0.15 时扶手椅型碳纳米管 (6, 6) 在 0, 0.5, 1.0, 1.5 及 2.0 V 偏压下的透射谱, 图 7 给出 ϵ_r 为 0 时扶手椅型碳纳米管 (11, 11) 在 0, 0.5, 1.0, 1.5 及 2.0 V 偏压下的透射谱, 取费米能级 $E = 0$ eV 为能量参考点, 偏压窗为 $[-V_B/2, V_B/2]$, 即图 6 和图 7 中黑色虚线之间的区域, 对通过偏压窗的透射系数进行积分可以得到碳纳米管的电流大小.

如图 6 和图 7 所示, 零偏压时费米能级处的透射系数均为 2, 且透射系数不随偏压的增大而产生变化, 这表明扶手椅型碳纳米管 (6, 6) 及 (11, 11) 是金属性的, 验证了电流在 $[-1.3$ V, $+1.3$ V] 低偏压范围内呈线性变化的规律. 当 ϵ_r 为 0 且偏压窗大小相同时, 图 6(a) 以及图 7 中积分面积的大小几乎相同, 说明直径不同的扶手椅型碳纳米管 (6, 6) 和 (11, 11) 在相同偏压情况下电子导通通道的数量几乎相同, 使得电流的大小也几乎相同, 验证了图 5(a) 和图 5(b) 中两条黑色方块的电流-电压曲线几乎相同的规律. 随着偏压的增加, 图 6 中费米能级处的透射平台数值始终保持为 2, 但透射平台的宽度逐渐减小, 远离费米能级的透射平台的高度

逐渐降低,并向费米能级移动.特别地,碳纳米管的 ϵ_r 越大,远离费米能级的透射平台下降得越快,向费米能级移动得也越快.上述现象导致远离费米能级的透射平台的数值下降为1,并随着偏压的增加而进入偏压窗.在 ϵ_r 为0.10且有较大偏压时,积分面积的增量减少;在 ϵ_r 为0.15且有较大偏压时,积分面积几乎停滞不变,这个结果验证了图5中电流随偏压非线性变化的规律.

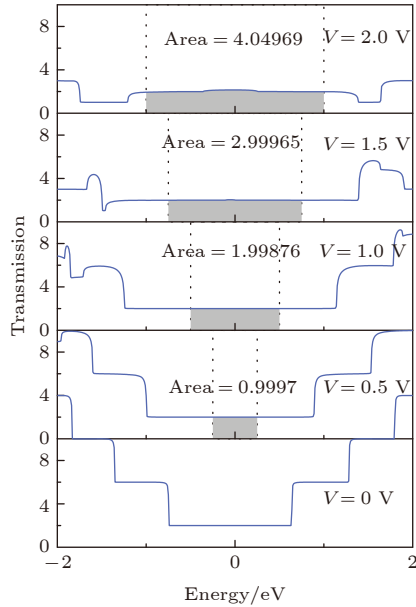


图7 $\epsilon_r = 0$ 时扶手椅型碳纳米管(11, 11)在0, 0.5, 1.0, 1.5及2.0 V偏压下的透射谱

Fig. 7. Transmission spectrum of Armchair CNT (6, 6) with the radial deformation of 0 under the bias voltage of 0, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 V.

为了研究不同 ϵ_r 对手性不同的单壁碳纳米管电子输运性质的影响,选取直径为8.61 Å的锯齿型碳纳米管(11, 0)在 ϵ_r 分别取0, 0.10及0.15时的电流-电压特性进行分析,结果如图8所示.可以看出,电流-电压曲线均关于(0, 0)点对称.众所周知,碳纳米管(m, n)的金属性或半导体性与 m, n 的值有关,当 $m = 3n$ 时,碳纳米管呈金属性,其他情况时则呈半导体特性,所以锯齿型碳纳米管(11, 0)属于半导体性碳纳米管.图8黑色方块曲线为在 $\epsilon_r = 0$ 时得到的电流-电压曲线,符合半导体材料电流-电压曲线的特性,即需要一定的电压才能导通,且导通后随着偏压的增加,电流迅速地非线性增长.当 $\epsilon_r = 0$ 时,电流在[-1 V, 1 V]偏压范围内几乎为零,呈现截止状态,在较大偏压范围下呈非线性增长;当 $\epsilon_r = 0.10$ 和 $\epsilon_r = 0.15$ 时,电流在

[-0.4 V, 0.4 V]和[-0.1 V, 0.1 V]小偏压范围内几乎为零,在[-2 V, -0.4 V], [0.4 V, 2 V]和[-2 V, -0.1 V], [0.1 V, 2 V]偏压范围内随偏压绝对值的增加,电流的绝对值呈线性增长趋势.特别地,在[-2 V, +2 V]范围内,电流绝对值的最值也在300 μ A附近,结合图5可以看出,在相同的偏压状态下,电流最值的大小与管径无关,同时存在一定径向压缩形变的半导体性碳纳米管也可以达到金属性碳纳米管的电流最值.

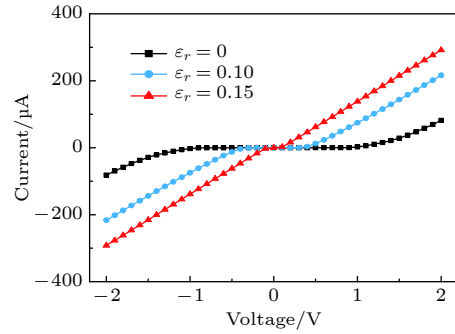


图8 锯齿型碳纳米管(11, 0)在 ϵ_r 为0, 0.1和0.15下的电流-电压(I - V)曲线

Fig. 8. Current-voltage (I - V) curve of Zigzag CNT (11, 0) with the radial deformation of 0, 0.1 and 0.15.

为进一步解释图8中电流变化规律,图9(a)—图9(c)给出 ϵ_r 为0, 0.1及0.15时锯齿型碳纳米管(11, 0)在0, 0.2, 0.5, 1及1.5 V偏压下的透射谱,其中黑色虚线代表偏压窗,灰色阴影部分代表偏压窗内透射系数的积分面积.

如图9所示,在费米能级右边存在一个数值为零的透射平台,透射平台的宽度随着径向压缩形变量的增加而减小;相反地,费米能级两侧数值为2的透射平台的宽度随径向压缩形变量的增加而增加.随着偏压的增加,费米能级两侧不为零的透射平台的高度逐渐降低,且径向压缩形变量越大,透射平台下降得越快,这与扶手椅型碳纳米管(6, 6)透射谱的变化规律相似;但不同的是,费米能级两侧不为零的透射平台随着偏压的增加逐渐远离费米能级,且径向压缩形变量越大,透射平台远离费米能级越快.在 ϵ_r 为0.1和0.15时,随着锯齿型碳纳米管(11, 0)两侧偏压慢慢增加,在费米能级处出现了新的数值为2的透射平台,并且透射平台的宽度随着偏压的增加而增加,使得积分面积不断增加.上述结果验证了图8中在较大偏压下且 ϵ_r 为0.1和0.15时,电流呈线性增长的规律.

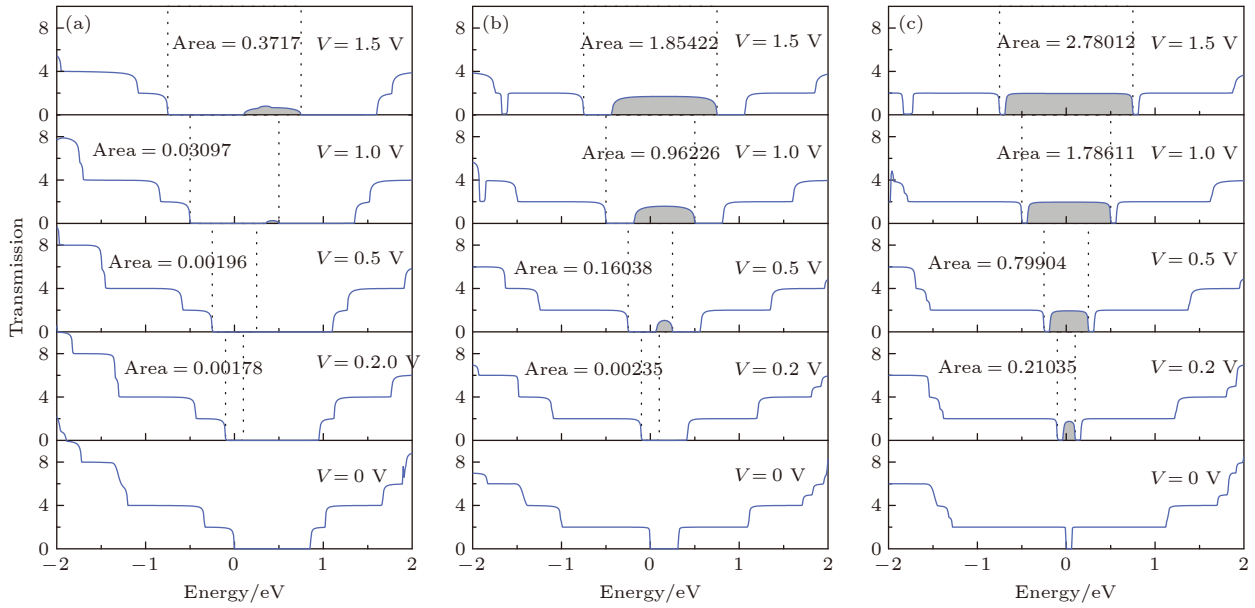


图 9 锯齿型碳纳米管 (11, 0) 在 0, 0.2, 0.5, 1 及 1.5 V 偏压下的透射谱 (a) $\epsilon_r = 0$; (b) $\epsilon_r = 0.1$; (c) $\epsilon_r = 0.15$

Fig. 9. Transmission spectrum of Zigzag CNT (11, 0) under the bias voltage of 0, 0.2, 0.5, 1 and 1.5 V with different radial deformation: (a) $\epsilon_r = 0$; (b) $\epsilon_r = 0.1$; (c) $\epsilon_r = 0.15$.

在不同径向压缩形变下, 扶手椅型碳纳米管与锯齿型碳纳米管的电子输运性质的变化规律是不同的, 下面通过分析碳纳米管的电子结构来解释这一现象. 使用本文计算参数模拟得到: 当 ϵ_r 为 0, 0.1 以及 0.15 时, 扶手椅型碳纳米管 (6, 6) 的能隙分别为 0.028, 0.132 和 0.341 eV, 即 ϵ_r 越大, 能隙越大; 当 ϵ_r 为 0, 0.1 以及 0.15 时, 锯齿型碳纳米管 (11, 0) 的能隙分别为 0.857, 0.307 和 0.020 eV, 即 ϵ_r 越大, 能隙越小. 对于扶手椅型碳纳米管来说, 不存在径向压缩形变时的能隙应严格为零, 但因为本文是使用第一性原理进行理论计算的, 这是一种近似计算方法, 所以计算结果 0.028 eV 与实际会有一定的误差. 扶手椅型碳纳米管具有很高的轴对称性, 径向压缩形变破坏了扶手椅型碳纳米管的结构对称性, 产生量子排斥效应, 导致能隙变大. 锯齿型碳纳米管的对称性较低, 径向压缩形变降低了锯齿型碳纳米管的电子的束缚度, 使得原简并能级发生分裂, 导致能隙变小. 能隙的增大使得扶手椅型碳纳米管的电流-电压曲线产生了非线性的变化; 能隙的降低使得锯齿型碳纳米管从原来的半导体性向金属性转变, 电流-电压曲线由非线性向近似线性转变.

为了研究不同 ϵ_r 对片层不同的碳纳米管电子输运性质的影响, 选取直径为 14.92 Å 的双壁碳纳米管 (6, 6)@(11, 11) 和三壁碳纳米管 (2, 2)@(6, 6)

@(11, 11), 图 10(a) 和图 10(b) 分别为双壁碳纳米管和三壁碳纳米管在 ϵ_r 取 0, 0.1 及 0.15 时的电流-电压曲线. 双壁碳纳米管和扶手椅型单壁碳纳米管 (6, 6) 及 (11, 11) 的电流-电压曲线变化规律相同, 但片层的增加, 电子数与电子输运通道也相应地增加了, 所以在相同偏压下, 双壁碳纳米管电流绝对值的最值在 600 μA 附近, 三壁碳纳米管电流绝对值的最值在 800 μA 附近. 上述现象表明, 碳纳米管管壁的层数越多, 电子输运能力就越强, 在相同偏压下得到的电流也越大. 如图 10(b) 所示, 三壁碳纳米管的伏安特性曲线出现了不对称性, 在正负偏压绝对值相等的情况下, 负偏压下电流的绝对值大于正偏压下的电流, 同样地, 负偏压下随径向压缩形变量增加, 电流的非线性变化特征也越显著. 这是由于三壁碳纳米管存在层间耦合使得能级简并度降低, 体系的增大使得费米能级附近电子态增多, 电子能够通过相邻管间快速振动产生跃迁, 导致了电流出现较大振荡以及电流-电压曲线不关于原点对称.

为进一步解释图 10 中电流变化规律, 图 11(a) 给出 ϵ_r 为 0 时, 双壁碳纳米管在 0, 0.5, 1.0, 1.5 及 2.0 V 偏压下的透射谱; 图 11(b) 给出 ϵ_r 为 0 时, 三壁碳纳米管在 -1.5, -0.5, 0, 0.5 及 1.5 V 偏压下的透射谱, 其中黑色虚线代表偏压窗, 灰色阴影部分代表偏压窗内透射系数的积分面积.

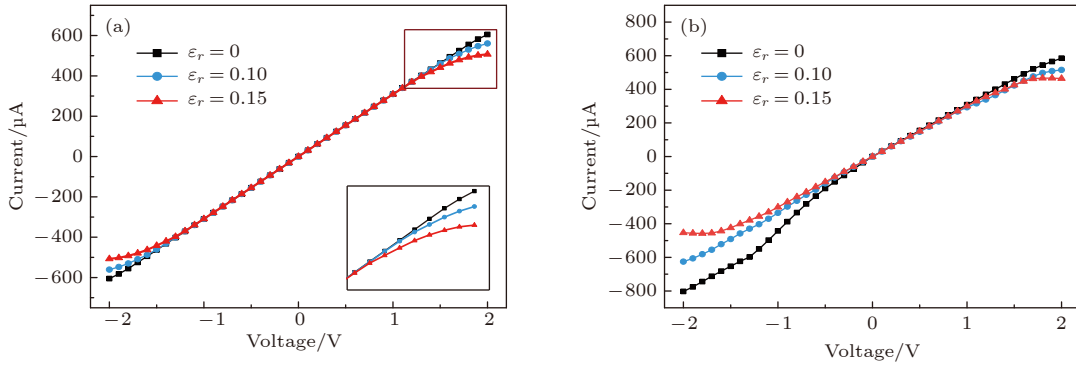


图 10 碳纳米管在 ϵ_r 为 0, 0.1 和 0.15 下的电流-电压曲线 (a) 双壁; (b) 三壁

Fig. 10. Current-voltage curve of CNT with the radial deformation of 0, 0.1, 0.15: (a) DWCNT; (b) MWCNT.

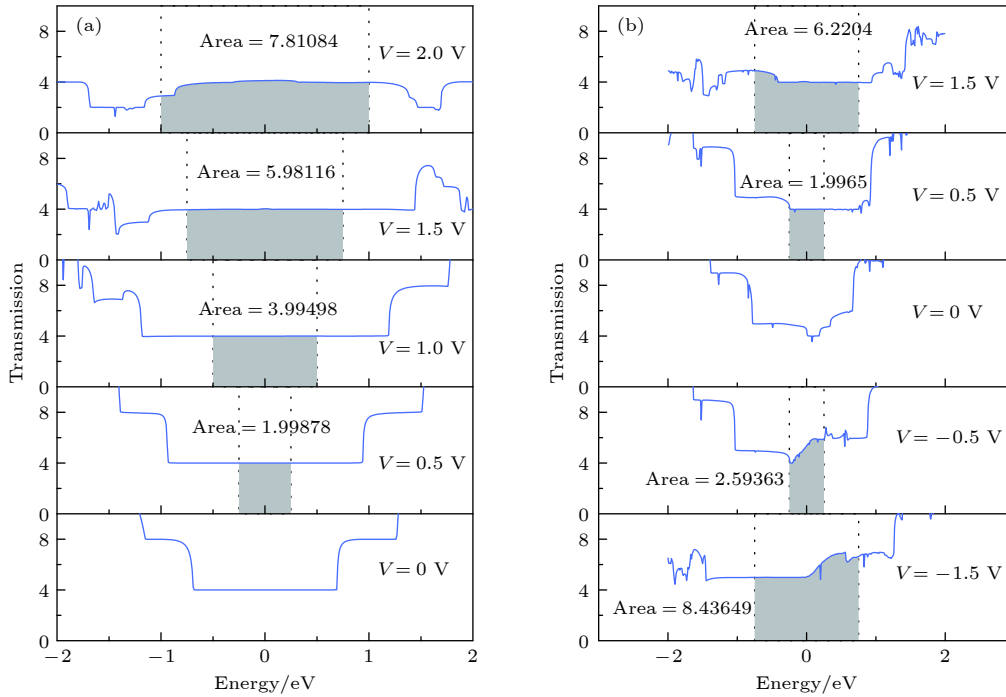


图 11 $\epsilon_r = 0$ 时碳纳米管的透射谱 (a) 双壁碳纳米管在 0, 0.5, 1.0, 1.5 及 2.0 V 偏压下的透射谱; (b) 三壁碳纳米管在 -1.5, -0.5, 0, 0.5 及 1.5 V 偏压下的透射谱

Fig. 11. Transmission spectrum of CNT with the radial deformation of $\epsilon_r = 0$: (a) DWCNT under the bias voltage of 0, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 V; (b) MWCNT under the bias voltage of -1.5, -0.5, 0, 0.5 and 1.5 V.

如图 11(a) 所示, 费米能级处的透射系数在零偏压时为 4, 且不随偏压的增大而产生变化, 这表明双壁碳纳米管 (6, 6) @ (11, 11) 是金属性的, 验证了图 10(a) 中电流在低偏压范围内呈线性变化的规律. 当 $\epsilon_r = 0$ 且偏压窗大小相同时, 双壁碳纳米管 (6, 6) @ (11, 11) 的积分面积几乎是扶手椅型单壁碳纳米管 (6, 6) 和 (11, 11) 的 2 倍, 这是由于管壁的增加导致了电子导通通道的数量成倍增加, 使得电流大小也成倍地增加, 验证了图 10(a) 中黑色方块电流-电压曲线的斜率是图 5 中黑色方块电流-电压曲线的 2 倍. 双壁碳纳米管透射谱的

变化规律与扶手椅型单壁碳纳米管的变化规律相似, 即随着偏压的增加, 费米能级处的透射平台数值始终保持为 4, 透射平台的宽度减小, 远离费米能级的透射平台高度降低并向费米能级移动. 如图 11(b) 所示, 三壁碳纳米管体系增大, 电子数增加, 电子导通通道数量增加, 导致了在相同偏压窗下三壁碳纳米管的积分面积比单壁碳纳米管和双壁碳纳米管的大. 同时, 随着碳纳米管片层数量的增多, 三壁碳纳米管存在层间耦合作用, 使得能级分裂, 三壁碳纳米管的透射谱存在多个透射峰且波动较大. 随着偏压的增加, 远离费米能级处的透

射系数下降并进入到偏压窗口中, 特别地, 远离费米能级处的透射系数在负偏压下降的速度比在正偏压下的慢, 使得在偏压窗大小相同时, 负偏压下的积分面积大于正偏压下的积分面积, 验证了图 10(b) 中三壁碳纳米管的电流-电压曲线是关于原点不对称的.

4 结 论

利用分子动力学方法研究了碳纳米管与不同金属界面的接触行为, 结果表明: 径向压缩形变量 ε_r 与碳纳米管的长度、直径、片层数量成反比, 同时由于金属材料性质的不同, 碳纳米管与铂表面接触后得到的 ε_r 比金、铝表面的大. 基于紧束缚密度泛函理论和非平衡格林函数结合的第一性原理, 系统地研究了不同直径、手性、片层、径向压缩形变碳纳米管的电子输运性质. 结果表明: 当不存在径向压缩形变时, 金属性单壁碳纳米管的电流在 $[-2\text{ V}, 2\text{ V}]$ 的偏压范围内呈线性增长趋势, 电流的最值在 $300\ \mu\text{A}$ 附近, 电流大小与直径大小无关; 当金属性单壁碳纳米管受到径向压缩形变时, 电流-电压曲线在相对较大的偏压下会呈现非线性增长趋势. 半导体性单壁碳纳米管受到径向压缩形变后, 电流-电压曲线会向金属性转变. 在同等偏压下, 双壁碳纳米管的电流比单壁碳纳米管的高 1 倍; 在受到径向压缩形变时, 双壁碳纳米管电流-电压曲线产生的变化与金属性单壁碳纳米管的电流-电压曲线变化规律一致. 在同等偏压下, 三壁碳纳米管的电流比单壁碳纳米管的高 2 倍, 其电流-电压曲线存在较大振荡. 上述研究结果可为设计制造基于碳纳米管的纳米电子器件和微纳集成电路提供理论依据.

感谢上海大学高性能计算中心提供的计算资源和技术支持.

参考文献

[1] Wang Y Z, Ma L, Yang Q, Geng S C, Lin Y N, Chen T, Sun L N 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 068801 (in Chinese) [王亚洲,

马立, 杨权, 耿松超, 林旖旎, 陈涛, 孙立宁 2020 *物理学报* **69** 068801]
 [2] Yang Q, Ma L, Yang B, Ding H Y, Chen T, Yang Z, Sun L N, Toshio F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 136801 (in Chinese) [杨权, 马立, 杨斌, 丁汇洋, 陈涛, 杨湛, 孙立宁, 福田敏男 2018 *物理学报* **67** 136801]
 [3] Ding H Y, Shi C Y, Li M, Zhan Y, Wang M Y, Wang Y Q, Tao C, Sun L N, Fukuda T 2018 *Sensors* **18** 1137
 [4] Yang Q, Ma L, Geng S C, Lin Y N, Chen T, Sun L N 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 106101 (in Chinese) [杨权, 马立, 耿松超, 林旖旎, 陈涛, 孙立宁 2021 *物理学报* **70** 106101]
 [5] Mishra K B, Ashok B 2018 *Mater. Res. Express* **5** 075023
 [6] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
 [7] Jia J, Shi D, Feng X, Chen G 2014 *Carbon* **76** 54
 [8] Deng W, Li Y, Chen Y, Zhou W 2014 *Micro Nano Lett.* **9** 626
 [9] Xia C J, Zhang B Q, Yang M, Wang C L, Yang A Y 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 047101
 [10] Fu W Y, Xu Z, Bai X D, Gu C Z, Wang E 2009 *Nano Lett.* **9** 921
 [11] Brady G J, Way A J, Safron N S, Evensen H T, Gopalan P, Arnold M S 2016 *Sci. Adv.* **2** 9
 [12] Chen B Y, Zhang P P, Ding L, Han J, Qiu S, Li Q W, Zhang Z Y, Peng L M 2016 *Nano Lett.* **16** 5120
 [13] Ma K L, Yan X H, Guo Y D, Xiao Y 2011 *Eur. Phys. J. B* **83** 487
 [14] An Y P, Sun Y Q, Jiao J T, Zhang M J, Wang K, Chen X C, Wu D P, Wang T X, Fu Z M, Jiao Z Y 2017 *Org. Electron.* **50** 43
 [15] Berdiyrov G R, Hamoudi H 2020 *ACS Omega* **5** 189
 [16] Yang Q, Ma L, Xiao S G, Zhang D X, Djoulde A, Ye M S, Lin Y N, Geng S C, Li X, Chen T, Sun L N 2021 *Nanomater.* **11** 1290
 [17] Wen B, Cao M S, Hou Z L, Song W L, Zhang L, Lu M M, Jin H B, Fang X Y, Wang W Z, Yuan J 2013 *Carbon* **65** 124
 [18] Berdiyrov G R, Eshonqulov G, Hamoudi H 2020 *Comput. Mater. Sci.* **183** 109809
 [19] Algharagholy L A 2019 *J. Electron. Mater.* **48** 2301
 [20] Teichert F, Wagner C, Croy A, Schuster J 2018 *J. Phys. Commun.* **2** 115023
 [21] Ohmishi M, Suzuki K, Miura H 2016 *Nano Res.* **9** 1267
 [22] Srivastava S, Mishra B K 2018 *J. Nanopart. Res.* **20** 295
 [23] Espinosa-Torres N D, Guillén-López A, Martínez-Juárez J, Hernández de la Luz J Á D, Rodríguez-Victoria Á P, Muñiz J 2019 *Int. J. Quantum Chem.* **119** 2
 [24] Buonocore F 2010 *Mol. Simul.* **36** 729
 [25] Liu H, Yin H J, Xia S N 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8489 (in Chinese) [刘红, 印海建, 夏树宁 2009 *物理学报* **58** 8489]
 [26] Yang L, Han J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 154
 [27] Zhao Q D, Zhang Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8098 (in Chinese) [赵起迪, 张振华 2010 *物理学报* **59** 8098]
 [28] Patel A M, Joshi A Y 2016 *Procedia Technol.* **23** 122
 [29] Di Carlo A, Gheorghe M, Lugli P, Sternberg M, Seifert G, Frauenheim T 2002 *Phys. B* **314** 86
 [30] Pecchia A, Di Carlo 2004 *Rep. Prog. Phys.* **67** 1497
 [31] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207

Electron transport properties of carbon nanotubes with radial compression deformation*

Lin Yi-Ni¹⁾ Ma Li^{1)†} Yang Quan^{1)‡} Geng Song-Chao¹⁾
Ye Mao-Sheng¹⁾ Chen Tao^{2)††} Sun Li-Ning²⁾

1) (*School of Mechatronic Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

2) (*Robotics and Microsystems Center, Soochow University, Suzhou 215021, China*)

(Received 23 July 2021; revised manuscript received 16 September 2021)

Abstract

In this paper, molecular dynamics simulation method is used to investigate the contacting configuration of carbon nanotubes with open ends and metal, thereby obtaining the law of radial compression deformation of carbon nanotubes. The obtained results show that after horizontally contacting the metal surface, the radial compression deformation is affected by the contact length, the diameter of the tube, the type of metal and the number of layers. Based on the first principles combining tight-binding density functional theory and non-equilibrium Green's function, the electron transport properties of carbon nanotubes with different diameters, chiralities, lamellar deformations and radial deformations are systematically studied. The obtained results show that the current of metallic single-walled carbon nanotubes presents linear change in a bias voltage range between -2 V and 2 V, and the current-voltage curve is symmetrical about the origin. The magnitude of the current is only related to the bias voltage, but not to the diameter; when the carbon nanotubes are deformed by radial compression, the current growth trend is downward and even plateau effect may appear under a larger bias voltage. The current flowing in the semiconducting single-walled carbon nanotubes decreases with the increase of radial compression deformation, and the current-voltage curve gradually transforms from semiconductor characteristics into metallic characteristics. The trend of the current-voltage curve of double-walled carbon nanotubes is consistent with that of metallic single-walled carbon nanotubes. However, the non-linear variation amplitude of the current-voltage curve of double-walled carbon nanotubes is less affected by the radial compression deformation. Owing to the increase of walls of nanotubes, the current of double-walled carbon nanotubes is twice as high as that of single-walled carbon nanotubes under the same bias voltage. The electrons can produce transitions through rapid vibration between adjacent tubes, in view of the fact that interlayer coupling characteristics of three-walled carbon nanotubes reduce the degeneracy of the energy level and larger system increases the density of states near the Fermi level, resulting in large oscillations and asymmetry about the origin of the current-voltage curve.

Keywords: carbon nanotube, electron transport properties, radial deformation, first principles

PACS: 73.63.Rt, 71.15.Mb, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.71.20211370

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB1309200) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61573238).

† Corresponding author. E-mail: malian@shu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: Aidi168@shu.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: chent@suda.edu.cn