

径向压缩碳纳米管的电子输运性质

林旖旎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)

摘要

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一倍; 三壁碳纳米管的电流-电压曲线存在较大的震荡波动.

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

基金: 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB1309200), 国家自然科学基金

(批准号: 61573238) 资助的课题.

† 通讯作者.E-mail: malian@shu.edu.cn

‡ 通讯作者.E-mail: Aidi168@shu.edu.cn

†† 通讯作者.E-mail: chent@suda.edu.cn

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^[17]等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 G. R.^[18]等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 L. A.^[19]等研究了缺陷碳纳米管的电子性能, 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 F.^[20]等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 M.^[21]等通过比

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 S.^[22]等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、逻辑门和其它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 N. D.^[23]等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华力,范德华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运输能力^[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于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 Å、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. 本文选用 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. 本文使用范德华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十个单位而构成的超胞体, 如图 1 所示, 左右各选取两个周期作为半无限长电极, 选取八个周期作为中心散射区.

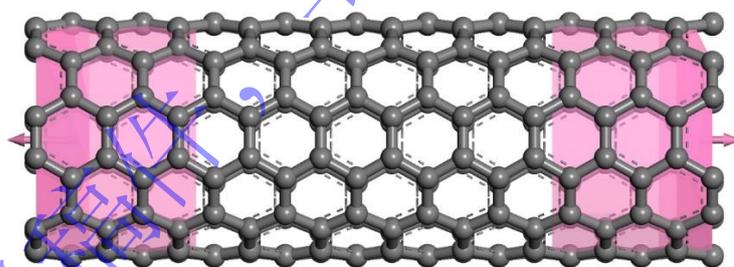


图 1 碳纳米管电子输运性质计算模型

Fig. 1. The calculation model for the electron transport properties of CNT

本文基于紧束缚密度泛函理论(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 融合了密度泛函方法(DFT)的精确性和紧束缚方法(TB)的高效性, 本文即采用 DFTB 方法进行研究. DFTB

具体的计算方法及参数设置如表 1 所示.

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

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

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

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 $[\mu_L, \mu_R]$.

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(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华力的作用，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，与宏观实验吻合。碳纳米管与金界面接触稳定后的状态如图 2(e)和(f)所示，碳纳米管靠近金界面并且在径向上有压缩形变。

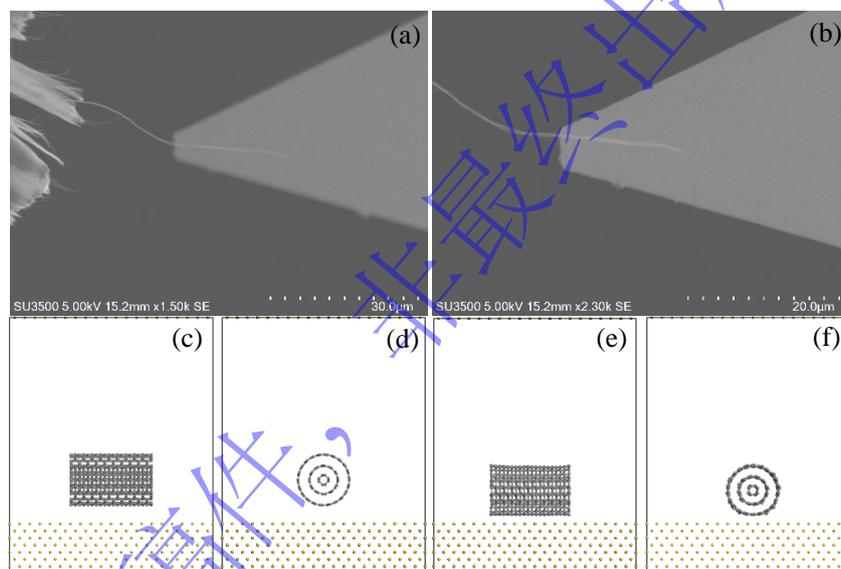


图 2 多壁碳纳米管及其分子动力学模型 碳纳米管和 AFM 的 SEM 图像 (a)接触前,(b)接触后; 原子模型 (c)侧视图, (d)主视图; 径向压缩形变后的原子模型 (e)侧视图, (f)主视图
Fig. 2. Picked CNT and its molecular dynamic model. SEM images of CNT and AFM (a) before contact, (b) after contact; model (c) side view, (d) front view; after collapse (e) side view, (f) front view.

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，如图 3 所示，本文建立了不同直径、长度的单壁碳纳米管(6, 6)和(11, 11)，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，并对

上述模型进行分子动力学模拟，得到的范德华能差、结合能以及径向压缩形变的大小如表 2 所示。

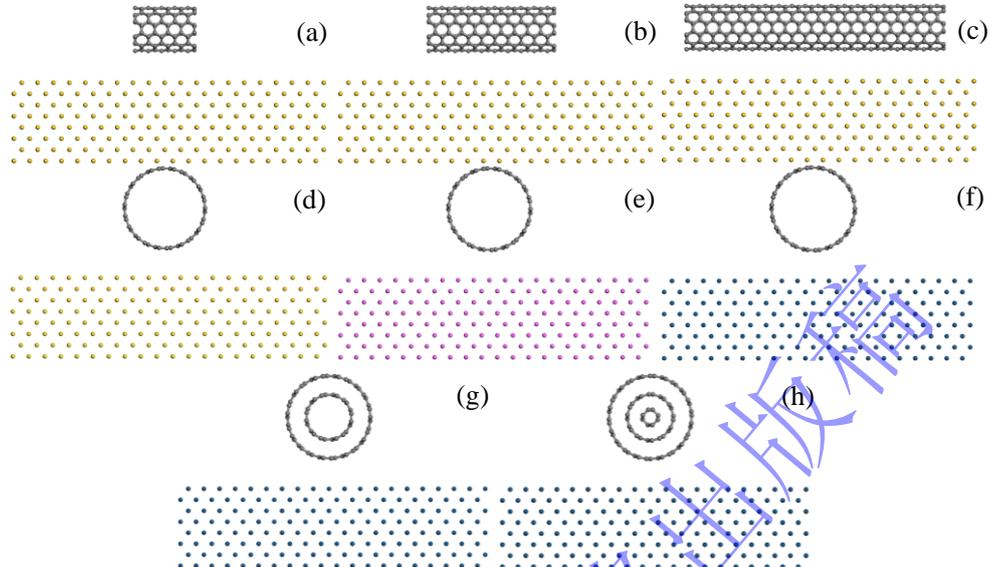


图 3 碳纳米管与金属表面接触模型 扶手椅型碳纳米管(6, 6)与金，接触长度为(a) 11.095 Å、(b) 23.422 Å、(c) 48.078 Å；扶手椅型碳纳米管(11, 11)与(d)金、(e)铝、(f)铂；(g)双壁碳纳米管与铂；(h)三壁碳纳米管与铂

Fig. 3. Contact behavior of CNT on metal. Armchir CNT(6, 6) on gold with contact length of (a) 11.095 Å, (b) 23.422 Å, (c) 48.078 Å; Armchir 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	范德华能差(kcal / mol)	结合能 (kcal / mol)
(6, 6)	11.095	金		7.147	0.1220	121.3	-418.13
	23.422		8.14	7.266	0.1074	261.97	-743.75
	48.078			7.336	0.0988	490.28	-1453.96
(11, 11)	23.410	金		11.960	0.1984	347.65	-1172.86
		铝	14.92	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

碳纳米管在受到范德华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. 本文使用范德华能差值以及结合能来表征碳纳米管与金属表面的粘着强度, 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 Å、23.422 Å、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、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, 导致范德华能差与结合能增大, 使得碳纳米管与金属界面的粘着强度增加. 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华能差及结合能最大, 得到的粘着强度也就最大, 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华能差及结合能最小, 得到的粘着强度也就最小, 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, 范德华能差以及结合能增加, 粘着强度相应增大, 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、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华能差的变化, 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华能, 而结合能的大小由于原子数的增多而上升, 粘着强度增加.

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华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，这些即能保证碳纳米管和金属之间存在较大的粘着力，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。

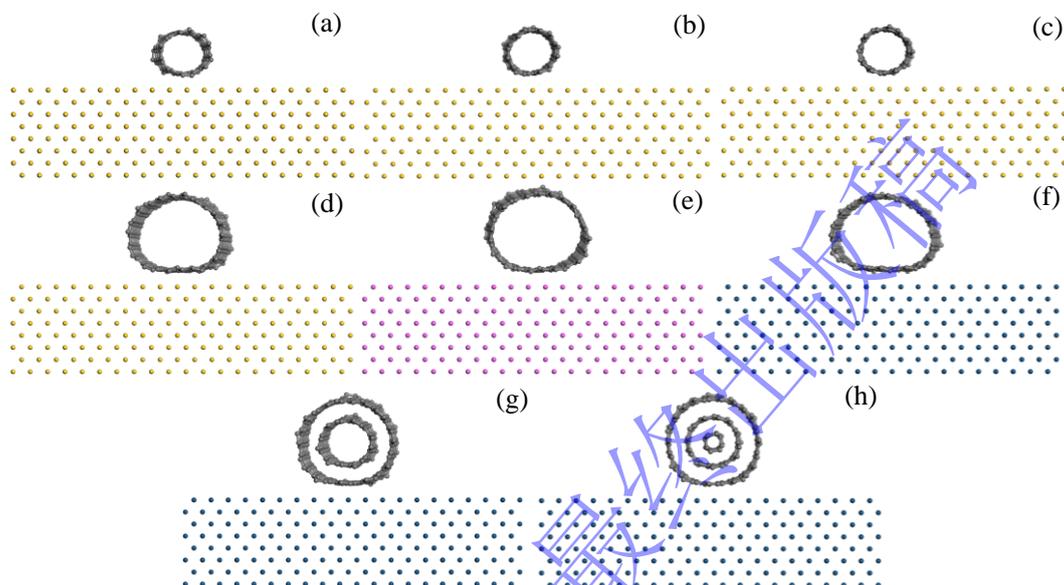


图 4 碳纳米管径向压缩形变后原子模型主视图。扶手椅型碳纳米管(6, 6)与金，接触长度为(a) 11.095 Å、(b) 23.422 Å、(c) 48.078 Å；扶手椅型碳纳米管(11, 11)与(d)金、(e)铝、(f)铂；(g) 双壁碳纳米管与铂；(h)三壁碳纳米管与铂

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

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，本文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 Å 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、0.1 和 0.15 的径向压缩形变量 ε_r 进行模拟。图 5(a)和 (b)分别给出在[-2 V, +2 V]的偏压范围下扶手椅型碳纳米管(6, 6)和(11, 11)在不同 ε_r 下的电流-电压曲线。由图 5 可知，在扶手椅型碳纳米管存在不同 ε_r 的情况下，

其隧穿电流均关于(0, 0)点对称，电流在[-1.3 V, +1.3 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 V, -1.6 V]和[1.6 V, 2 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，存在电子电导平台效应。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。

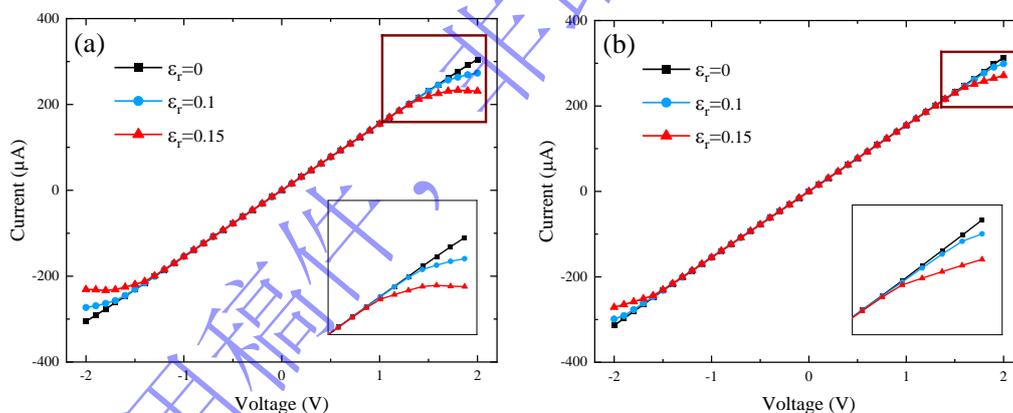


图 5 扶手椅型碳纳米管在 ε_r 为 0、0.1 和 0.15 下的电流-电压(I-V)曲线 (a) (6, 6)、(b) (11, 11)
 Fig. 5. The current-voltage (I-V) curve of Armchair CNT with the radial deformation of 0, 0.1 and 0.15. (a) (6, 6), (b) (11, 11)

为了进一步分析图 5 中电流-电压曲线的变化规律，图 6(a)-(c)分别给出 ε_r 为 0、0.1 以及 0.15 时扶手椅型碳纳米管(6, 6)在 0 V、0.5 V、1 V、1.5 V 以及 2 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 V、0.5 V、1 V、1.5 V 以及 2 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 以及图 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.

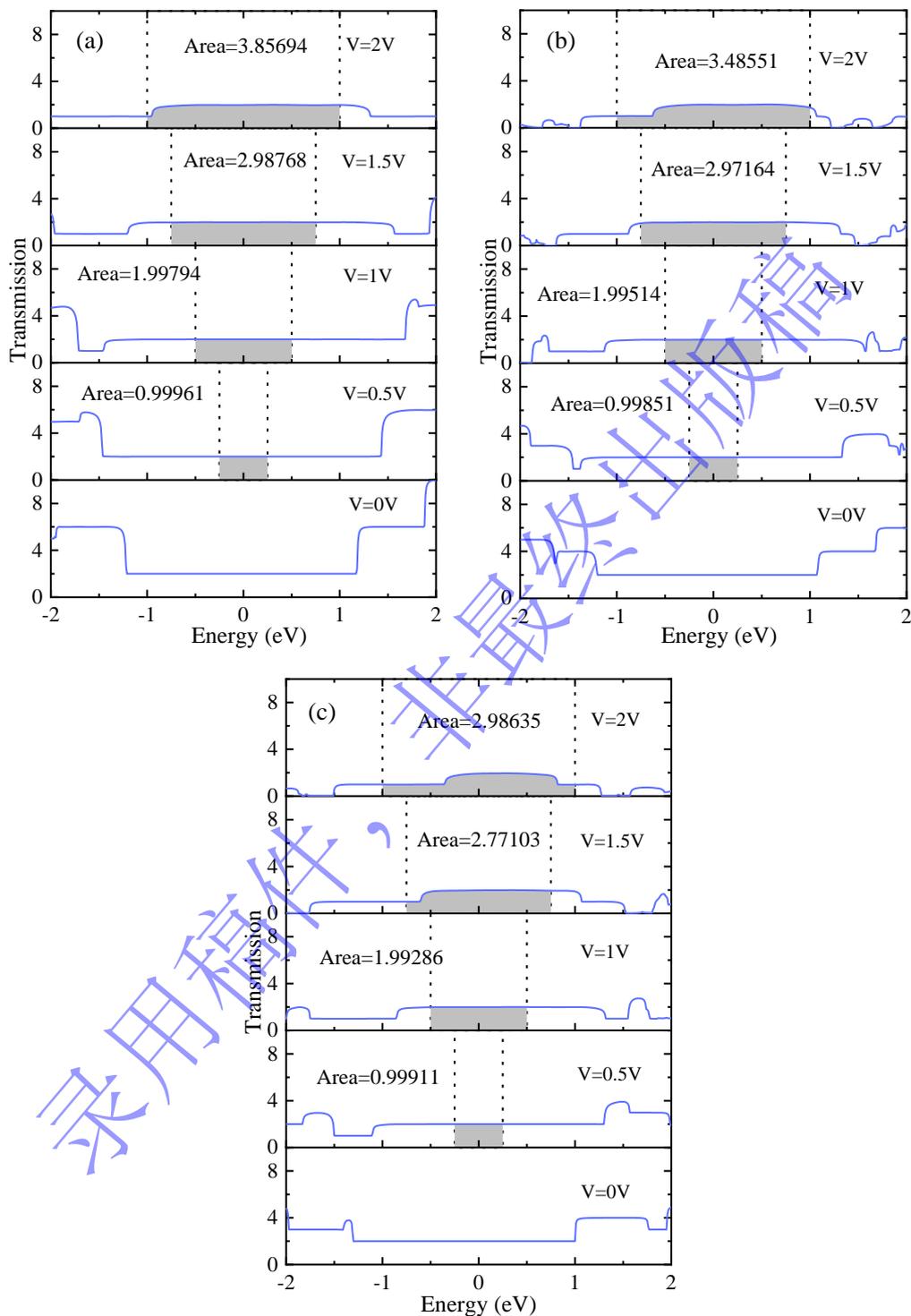


图 6 扶手椅型碳纳米管(6, 6)在 0 V、0.5 V、1 V、1.5 V 及 2 V 偏压下的透射谱 (a) $\epsilon_r = 0$, (b) $\epsilon_r = 0.1$, (c) $\epsilon_r = 0.15$

Fig. 6. The transmission spectrum of Armchair CNT (6, 6) under the bias voltage of 0 V, 0.5 V, 1 V, 1.5 V, 2 V

1.5 V and 2 V with the radial deformation of (a) $\varepsilon_r = 0$, (b) $\varepsilon_r = 0.1$, (c) $\varepsilon_r = 0.15$.

如图 6、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，这可以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，可以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)、(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地越快，向费米能级移动地也越快。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 0.1 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。

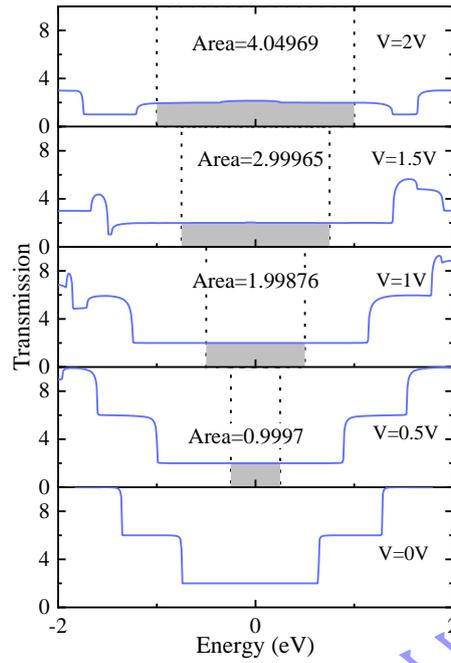


图 7 $\varepsilon_r=0$ 时扶手椅型碳纳米管(11, 11)在 0 V、0.5 V、1 V、1.5 V 及 2 V 偏压下的透射谱
 Fig. 7. The transmission spectrum of Armchair CNT (6, 6) with the radial deformation of 0 under the bias voltage of 0 V, 0.5 V, 1 V, 1.5 V and 2 V.

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 锯齿型碳纳米管(11, 0), ε_r 分别取 0、0.1 以及 0.15 时的电流-电压特性进行分析, 结果如图 8 所示, 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其 m、n 的值有关, 当 $m=3n$ 时, 碳纳米管呈金属性, 其余则呈半导体特性, 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 $\varepsilon_r=0$ 时得到的电流-电压曲线, 其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, 且导通后随偏压的增加, 电流迅速地非线性增长. 当 $\varepsilon_r=0$ 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 $\varepsilon_r=0.1$ 和 $\varepsilon_r=0.15$ 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 μA 附

近, 结合图 5 可以表明, 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.

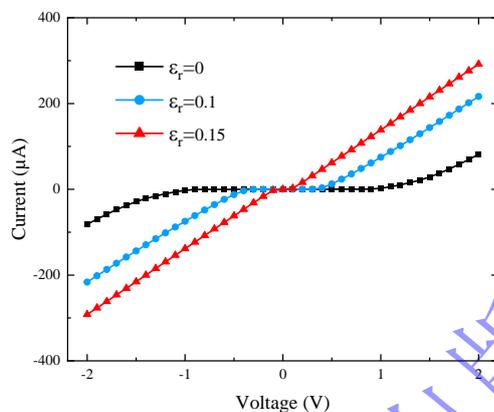
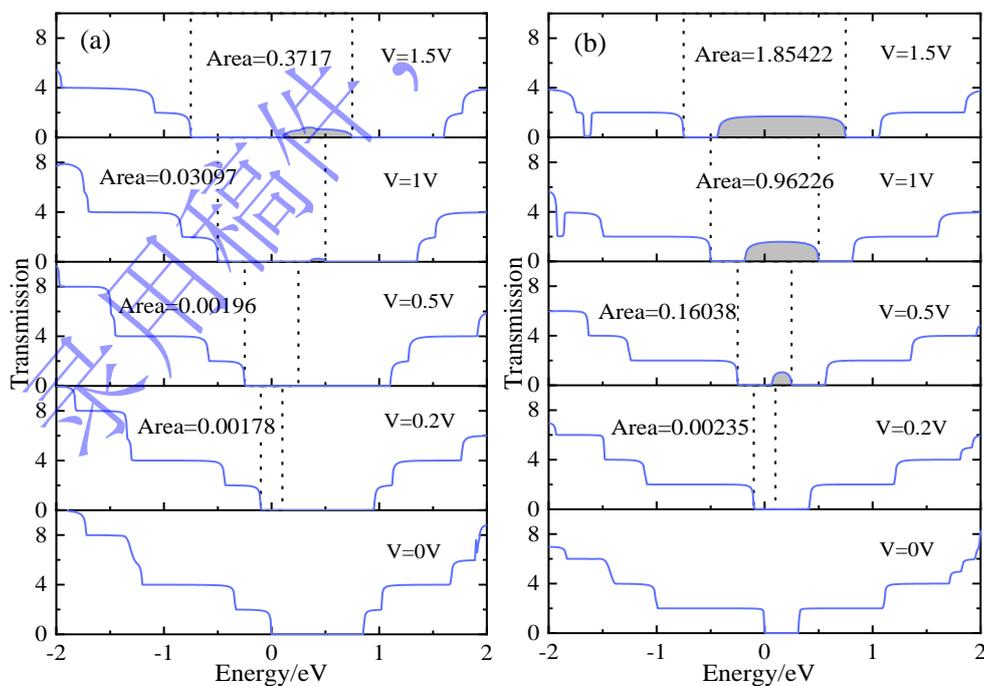


图 8 锯齿型碳纳米管(11, 0)在 ϵ_r 为 0、0.1 和 0.15 下的电流-电压(I-V)曲线

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

为了进一步解释图 8 中电流变化的规律, 图 9(a)-(c)给出 ϵ_r 为 0、0.1 以及 0.15 时锯齿型碳纳米管(11, 0)在 0 V、0.2 V、0.5 V、1 V 以及 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.



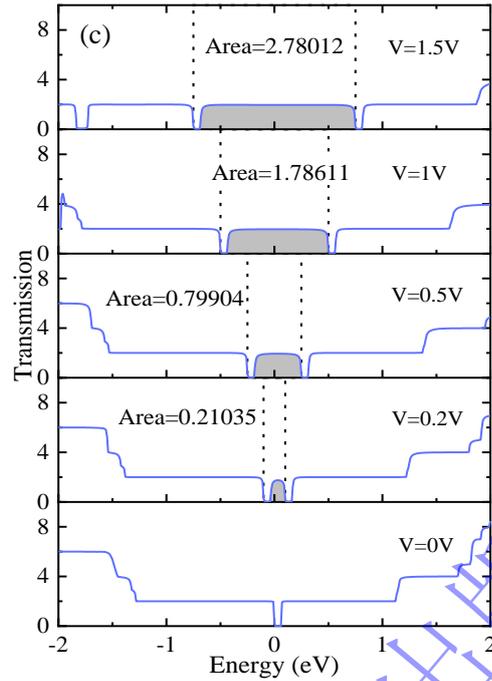


图 9 锯齿型碳纳米管(11, 0)在 0 V、0.2 V、0.5 V、1 V 及 1.5 V 偏压下的透射谱 (a) $\epsilon_r = 0$, (b) $\epsilon_r = 0.1$, (c) $\epsilon_r = 0.15$

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

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 1 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, 透射平台下降地越快, 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.

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 eV、0.132 eV 以及 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 eV、0.307 eV 以及 0.020 eV，即 ε_r 越大，能隙越小。对于扶手椅型碳纳米管来说，其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向对称性，径向压缩形变破坏改变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)、(b)分别为双壁碳纳米管和三壁碳纳米管在 ε_r 取 0、0.1 以及 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震荡以及电流-电压曲线不关于原点对称。

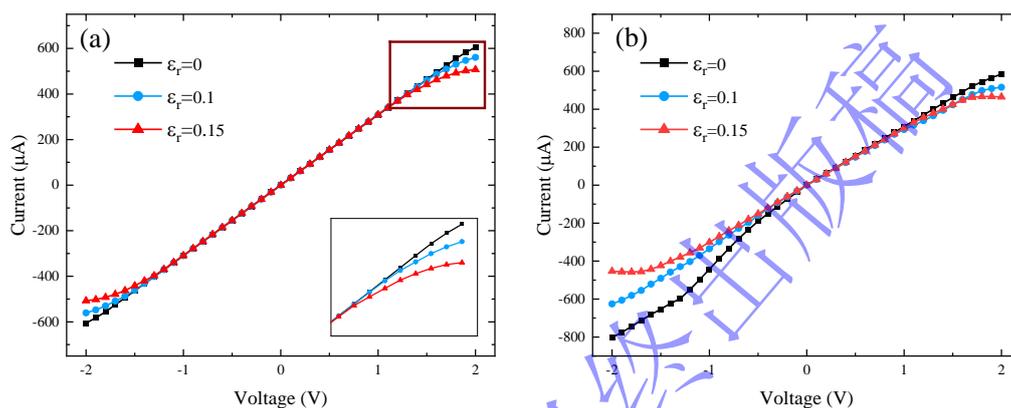


图 10 碳纳米管在 ϵ_r 为 0、0.1 和 0.15 下的电流-电压(I-V)曲线 (a)双壁、(b)三壁

Fig. 10. The current-voltage(I-V) curve of CNT with the radial deformation of 0, 0.1, 0.15. (a) DWCNT, (b) MWCNT

为了进一步解释图 10 中电流变化的规律，图 11(a)给出 ϵ_r 为 0 时，双壁碳纳米管在 0 V、0.5 V、1 V、1.5 V 以及 2 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 V、-0.5 V、0 V、0.5 V 以及 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。

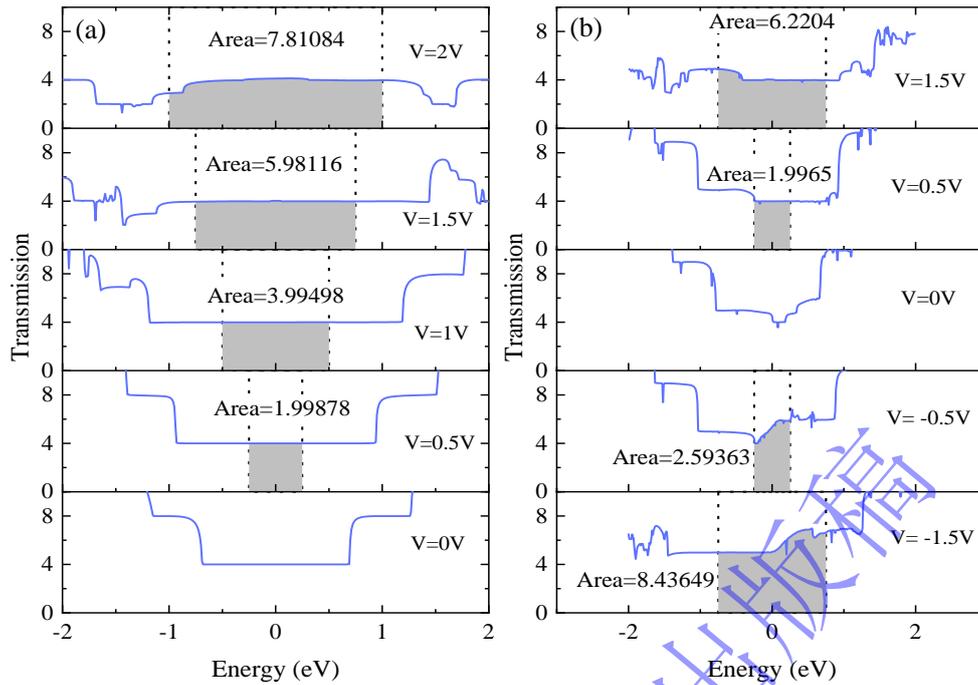


图 11 $\varepsilon_r=0$ 时碳纳米管的透射谱 (a)双壁碳纳米管在 0 V、0.5 V、1 V、1.5 V 及 2 V 偏压下的透射谱, (b)三壁碳纳米管在 -1.5 V、-0.5 V、0 V、0.5 V 及 1.5 V 偏压下的透射谱

Fig. 11. The transmission spectrum of CNT with the radial deformation of $\varepsilon_r=0$. (a) DWCNT under the bias voltage of 0 V, 0.5 V, 1 V, 1.5 V and 2 V, (b) MWCNT under the bias voltage of -1.5 V, -0.5 V, 0 V, 0.5 V 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, 这可以表明双壁碳纳米管(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 $\varepsilon_r=0$ 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)的两倍, 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的增加, 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-电压曲线的两倍. 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, 三壁碳纳米管体系的增大, 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一倍；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两倍，其电流-电压曲线存在较大震荡。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 *Chinese 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

- [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 *Comp. Mater. Sci.* **183** 109809
- [19] Algharagholi L A 2019 *J. Electron. Mater.* **48** 2301
- [20] Teichert F, Wagner C, Croy A, Schuster J 2018 *J. Phys. Commun.* **2** 115023
- [21] Ohnishi 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, Muñoz J 2019 *Int. J. Quantum Chem.* **119** 2
- [24] Buonocore F 2010 *Mol. Simulat.* **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 2009 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 *A 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 YiNi¹⁾ Ma Li¹⁾† Yang Quan¹⁾‡ Geng SongChao¹⁾ Ye Maosheng¹⁾ Chen Tao²⁾†† Sun LiNing²⁾

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

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

Abstract

In this paper, molecular dynamics simulation method is used to investigate the contacting configuration of carbon nanotubes with open ends and metal, so as to obtain 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, chirality, lamellar and radial deformation are systematically studied. The obtained results show that the current of metallic single-walled carbon nanotubes presents linear change in a bias voltage range [-2 V, 2 V], and the current-voltage curve is symmetrical about the origin. The magnitude of the current is only related to the bias voltage, not to the

diameter; when the carbon nanotubes are deformed by radial compression, the current growth trend shows down and even plateau effect may appear under a larger bias voltage. The current conducted 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 to 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. Due to the increases of system and 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 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

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (2018YFB1309200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos 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