

The Research on the Electric Transport Properties of Armchair Carbon-Nanotubes Composed by Different Layers of Graphite Sheet*

Shiqi Zhao, Jianbao Wu[#], Zhiqiang He, Liangzhi Lu

Shanghai University of Engineering Science, Shanghai
Email: [#]wujianbao@sues.edu.cn

Received: May 14th, 2013 revised: May 23rd, 2013; accepted: Jun. 10th, 2013

Copyright © 2013 Shiqi Zhao et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: By performing first-principles calculations and non-equilibrium Green's function, the energy band structure, transmission spectrum and current-voltage characteristics of armchair carbon-nanotube (Arm-CNT) composed by different layers graphite sheet are investigated. The calculation results show differential conductance of single-walled CNT is a certain value on within the $[-1.0\text{ V}, 1.0\text{ V}]$ bias range, while the double-walled CNT(3,3)@CNT(6,6) has a band-gap of 0.55 eV, the differential conductance is zero within the $[-0.5\text{ V}, 0.5\text{ V}]$ bias range, which appears similar to the cut-off state of the diode. When the bias voltage of double-walled CNT(3,3)@CNT(6,6) is greater than 0.5 V, the differential conductance increases. Due to interlayer coupling effects and the system increasing brought an increase of the electronic states near the Fermi level, the differential conductance of three-walled CNT is bigger than the single-walled and double-walled CNT at the same bias. At the same time, because of the rapid vibration between adjacent tubes, the differential conductance of three-walled CNT behaves larger shocks. The research on the electronic transport properties of single-walled, double-walled and triple-walled CNT provides more choices for potential application in the nano-electronic devices.

Keywords: Carbon Nanotube; Electric Transport Properties; Differential Conductance

扶手椅型碳纳米管在不同片层下的电子输运性质的研究*

赵世奇, 吴建宝[#], 何智强, 卢良志

上海工程技术大学, 上海
Email: [#]wujianbao@sues.edu.cn

收稿日期: 2013年5月14日; 修回日期: 2013年5月23日; 录用日期: 2013年6月10日

摘要: 本文采用密度泛函理论和非平衡格林函数方法研究了扶手椅型不同片层(单壁、双壁和三壁)碳纳米管的能带结构和电子输运性质, 计算结果表明单壁碳纳米管的微分电导在 $[-1.0\text{ V}, 1.0\text{ V}]$ 偏压区间内是一定值, 不随偏压的变化而变化。双壁碳纳米管 CNT(3,3)@CNT(6,6)的带隙为 0.55 eV, 在偏压区间 $[-0.5\text{ V}, 0.5\text{ V}]$ 的微分电导为零, 出现与二极管类似的截止状态, 当偏压大于 0.5 V 时, 微分电导也随之增大。三壁碳纳米管由于层间耦合作用以及体系增大所带来费米能级附近的电子态增多, 三壁管的微分电导要比相同偏压下单壁和双壁管的微分电导大; 同时由于相邻管间的快速振动, 三壁碳纳米管的微分电导出现较大的震荡。单壁、双壁和三壁碳纳米管的电子输运特性的研究能够为不同片层的纳米管在纳电子器件方面的潜在应用提供可能。

*资助信息: 上海市大学生创新活动项目(批准号: cs1221001)、上海工程技术大学大学生创新活动项目(批准号: cx1221001)资助; 国家自然科学基金(批准号: 11047164)资助。

[#]通讯作者。

关键词: 碳纳米管; 电子输运; 微分电导

1. 引言

碳纳米管自从 1991 年被 Iijima^[1,2]发现以来,伴随着其诸多奇异特性的逐步发现,成为近一二十年来新材料研究的一大热点。碳纳米管中的电子输运性质是人们研究的一个重点。从结构上区分,碳纳米管可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。单壁碳纳米管仅含一层石墨烯,直径为 1~3 nm,而多壁碳纳米管包含两层以上石墨烯片层,片层间距为 0.34~0.40 nm 的同心圆柱结构^[3],层与层之间通过范德瓦耳斯作用耦合。由于片层之间存在耦合作用,多壁碳纳米管与单壁碳纳米管具有不同的电子结构。由于弹道输运特性,碳纳米管所承载的电流大小比目前使用的铝或铜金属导线高几个数量级,是纳电子器件与电路的理想导线^[4,5]。在过去的 30 年中,人们已经对低维量子结构和器件中电子的输运性质进行了广泛地研究^[6-12],然而对单壁、双壁、三壁碳纳米管的电子输运性质的系统性研究在文献中却鲜见报道。

本文采用基于密度泛函和非平衡格林函数理论的数值模拟手段,研究了扶手椅型单壁碳纳米管(CNT(3,3)、CNT(6,6)、CNT(9,9))、双壁碳纳米管(CNT(3,3)@CNT(6,6))和三壁碳纳米管(CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9))能带结构和电子输运性质。计算结果表明:单壁碳纳米管的微分电流在[-1.0 V, 1.0 V]偏压区间内是一定值,不随偏压的变化而变化;而对于管径较小的单壁纳米管,当偏压大于 1.0 V,由于电子间的散射增强,微分电导逐渐减小。双壁碳纳米管 CNT(3,3)@CNT(6,6)计算的能谱图出现 0.55 eV 的带隙;计算的电子输运特性表明在偏压区间[-0.5 V, 0.5 V]微分电导为零,出现与二极管类似的截止区域,当偏压增大时,双壁管费米能级附近的电子态增多,微分电导也随之增大。三壁碳纳米管由于层间耦合使得能级的简并度降低,同时体系增大费米能级附近的电子态增多,三壁碳纳米管的微分电导要比相同偏压下单壁和双壁纳米管的微分电导大;由于层间耦合的作用,处于激发态上的电子能够通过相邻管间的快速振动转化能量而产生跃迁,所以三壁碳纳米管的微分电导出现较大的震荡。单壁、双壁和三壁碳纳米管的电子输运特性的研究能够为不同片层的纳米管

在纳电子器件方面的潜在应用提供可能。

2. 模型与计算方法

对于单壁碳纳米管,选取管径为 0.407、0.814、1.153 nm 的 CNT(3,3)、CNT(6,6)、CNT(9,9),双壁碳纳米管选取片层间距为 0.204 nm 的 CNT(3,3)@CNT(6,6),三壁碳纳米管选取内片层间距为 0.170 nm,外片层间距为 0.204 nm 的 CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)。计算单壁、双壁、三壁碳纳米管电子输运性质的示意图如图 1 所示。

能带结构和输运性质的计算采用密度泛函理论和非平衡格林函数的计算程序包 SIESTA-3.0^[13,14]完成。其中体系电子能带的计算是采用 DZ (Double ξ) 基组,平面波截断能取 200 eV,自洽场迭代使用简约布里渊区的 $9 \times 9 \times 1$ 的 K 点,自洽迭代的收敛精度为 10^{-4} eV;体系输运性质的计算是采用单电子的散射理论来进行,当两电极施加外部偏压 V 时,通过体系的电流 I 为

$$I = \frac{2e}{h} \int [f(E - \mu_1) - f(E - \mu_2)] T(E, V) dE \quad (1)$$

式中: e 为电子电量, h 为 Plank 常数, $f(E)$ 为 Femi-Dirac 分布函数。施加外部偏压 $V = \mu_1 - \mu_2$, μ_1 、 μ_2 分别为左、右电极的化学势。 $T(E, V)$ 为电子从一

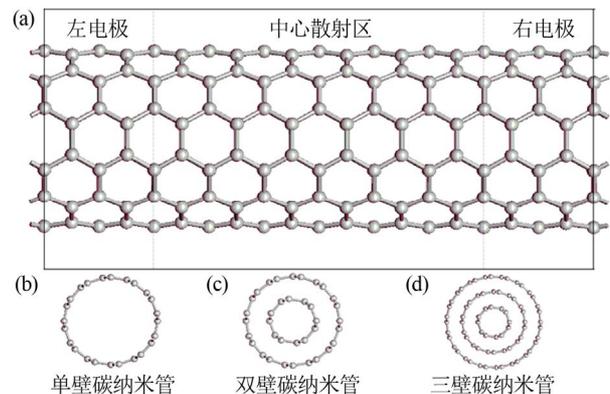


Figure 1. The calculation model for the transport properties of armchair CNT: (a) The structural model diagram for armchair CNT; (b) A cross-sectional view of single-walled CNT; (c) A cross-sectional view of double-walled CNT; (d) A cross-sectional view of three-walled CNT

图 1. 扶手椅型碳纳米管输运性质计算模型: (a) 扶手椅型碳纳米管的结构模型图; (b) 单壁碳纳米管截面图; (c) 双壁碳纳米管截面图; (d) 三壁碳纳米管截面图

个电极流向另一个电极的穿透函数, E 为电子能量。其具体公式为

$$T(E, V) = Tr(\Gamma_1 G \Gamma_2 G^\dagger) \quad (2)$$

式(2)中: Tr 表示矩阵求迹, Γ_1 、 Γ_2 分别为左、右电极与散射区分子间的耦合作用, 具体公式

$$\Gamma_{1(2)} = \text{Im}(\Sigma_{1(2)} - \Sigma_{1(2)}^\dagger) \quad (3)$$

$$\Sigma_{1(2)} = \tau_{1(2)} g_s \tau_{1(2)}^\dagger \quad (4)$$

其中: Im 表示虚部, $\Sigma_{1(2)}$ 为左右电极的自能矩阵, g_s 为电极表面的格林函数矩阵, τ 为左右电极与散射区的相互作用函数, G 为体系的格林函数矩阵, 具体公式为

$$G = (ES - H - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1} \quad (5)$$

式中: E 为单位矩阵, H 为散射区分子的哈密顿矩阵, S 为电极表面积。通过上面的公式, 就可以计算出体系的伏安特性。

3. 计算结果与讨论

3.1. 单壁、双壁、三壁碳纳米管的能谱

首先计算得到的是单壁、双壁、三壁碳纳米管的能带图, 如图 2 所示。

由图 2(a)~(c)可见, 单壁碳纳米管 CNT(3,3)、CNT(6,6)、CNT(9,9)的能带在费米能级处出现 π 与

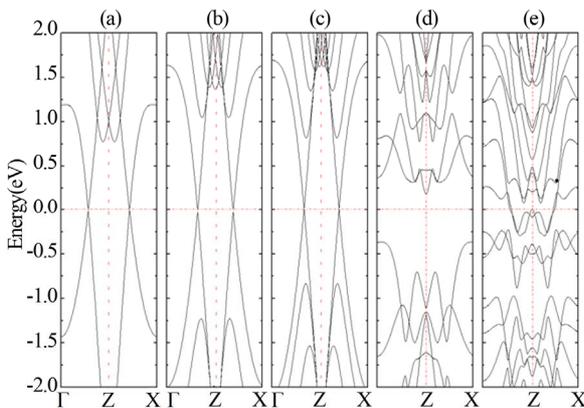


Figure 2. Energy band diagrams for single-walled, double-walled and three-walled CNT. (a) CNT(3,3); (b) CNT(6,6); (c) CNT(9,9); (d) CNT(3,3)@CNT(6,6); (e) CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9); Fermi energy is set as zero energy

图 2. 单壁、双壁、三壁碳纳米管的能带图: (a) CNT(3,3); (b) CNT(6,6); (c) CNT(9,9); (d) CNT(3,3)@CNT(6,6); (e) CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9); 费米能级取在 0 eV 处

π^* 能级的重叠(交点为 Dirac 点), 表现为金属性。双壁碳纳米管 CNT(3,3)@CNT(6,6)的片层间距为 0.204 nm, 小于正常的片层间距(0.3 nm 左右), 所以产生较强的层间耦合作用打开了 π 与 π^* 能级的重叠, 出现了 0.55 eV 的带隙, 表现为半导体性。三壁碳纳米管 CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)由于体系增大同时费米能级处电子态的增多, 层间耦合解除了能级的简并, 而未能打开能隙, 所以表现为金属性。

3.2. 单壁、双壁、三壁碳纳米管的 I-V 曲线

接下来计算了单壁、双壁、三壁碳纳米管的电子输运性质, 得到的 I-V 曲线如图 3 所示。

由图 3 可见, 单壁 CNT(3,3)、CNT(6,6)和 CNT(9,9)的 I-V 曲线基本为线性, 表现为金属性。对于小管径 CNT(3,3) (0.407 nm)在偏压区域(大于 1.0 V)出现较为明显的电子电导平台效应, 由于对于较小管径的碳纳米管在较高的偏压下电子的动能增大, 而较小管径纳米管的片层面积也较小, 所以电子间的散射增强, 导致电流随偏压的增大不再线性增加; 而对于较大管径的 CNT(6,6)与 CNT(9,9), 在偏压区间[-1.5 V, 1.5 V]则始终保持较好的线性; 管径的大小本身在偏压区间[-1.0 V, 1.0 V]内则并没有对电流随电压的变化产生影响。双壁 CNT(3,3)@CNT(6,6)在偏压区间[-0.5 V, 0.5 V]呈现类似二极管的截止状态, 与图 2 中双壁纳米管的能带图表现的半导体性相一致。随偏压的增大, 费米能级附近的电子获得动能也逐渐增大, 所以相应的透射系数也逐渐增大, 电流也随偏压的

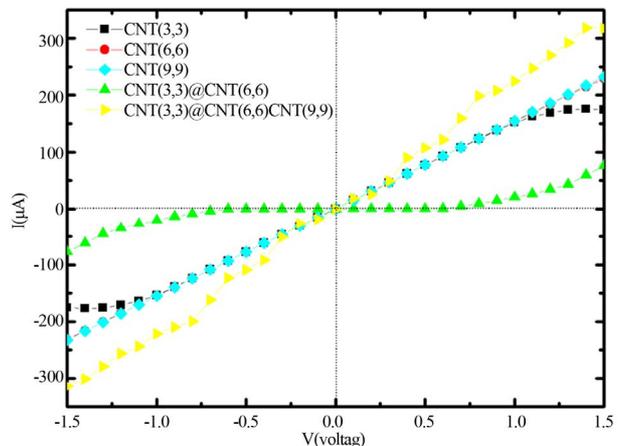


Figure 3. I-V curves for single-walled, double-walled and three-walled CNT

图 3. 单壁、双壁、三壁碳纳米管的 I-V 曲线图

增加而增大。

三壁 CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)随片层的增加,电子输运通道数也相应的增加,如图3所示,在相同的偏压下,三壁碳纳米管的电子输运能力比单壁和双壁碳纳米管都要强。这一点,在图2(e)所示的能带图中亦得到相应的证实,费米能级附近的电子态增加,表现出较强的导电性。

3.3. 单壁、双壁、三壁碳纳米管的微分电导

根据单壁、双壁、三壁碳纳米管的 I-V 曲线,我们分别得到单壁、双壁、三壁碳纳米管的微分电导 dI/dV 随偏压的变化曲线,如图4所示。

由图中可见,单壁且管径较大的碳纳米管 CNT(6,6)和 CNT(9,9)的微分电导在整个偏压区间[-1.5 V, 1.5 V]为一定值(158 μS),而管径较小的 CNT(3,3)的微分电导在偏压区间[-1.0 V, 1.0 V]保持为定值(158 μS),此后随偏压的增大微分电导逐渐减小,这是由于对于较小管径的碳纳米管在较高的偏压下电子的动能增大,而较小管径纳米管的片层面积也较小,所以电子间的散射增强,导致微分电导随偏压的增大而减小。

双壁 CNT(3,3)@CNT(6,6)的微分电导在偏压区间[-0.5 V, 0.5 V]为零,与图2能带图中双壁管表现出 0.55 eV 带隙的半导体性是相一致的。此后随偏压的增大,费米能级处的电子态相应增多,微分电导随之增大。

三壁 CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)的微分电导在整个偏压区间[-1.5 V, 1.5 V]出现较强的震荡。三壁碳纳米管由于体系本身电子数的增多和输运通道的增加,电子输运的能力比单壁、双壁碳纳米管要强,同时纳米管片层的增多层间耦合作用使得能级分裂,能级的简并度降低。多数激发态电子通过相邻管的快速振动转化能量而产生无辐射跃迁。所以三壁及多壁碳纳米管的微分电导会出现大的波动。

3.4. 不同偏压下单壁、双壁、三壁碳纳米管的透射谱

为更好理解不同类型碳纳米管的电子输运特性,我们分别计算了 0 V、0.5 V、0.7 V 偏压下单壁、双壁、三壁碳纳米管的透射谱,如图5~7所示。从模型与计算方法部分的公式(1),可以看出电流 I 的大小由偏压窗口 $T(E,V)$ 的积分面积来决定。偏压为 0 V 时,单

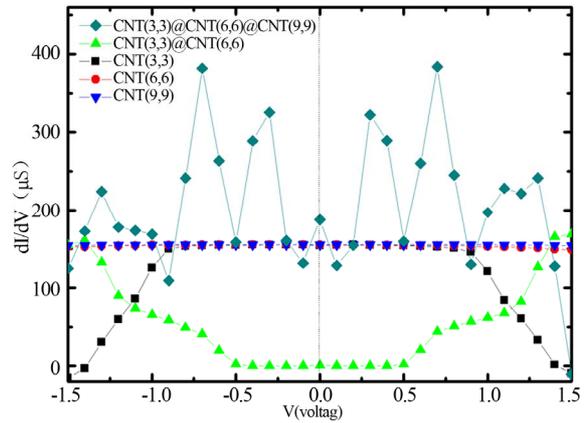


Figure 4. dI/dV curves with the change of the bias for single-walled, double-walled and three-walled CNT

图4. 单壁、双壁、三壁碳纳米管的 dI/dV 随偏压的变化曲线

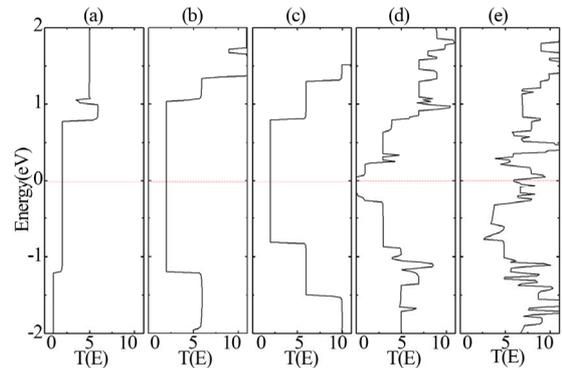


Figure 5. Transmission spectrum when the bias is 0 V for single-walled, double-walled and three-walled CNT. (a) CNT(3,3); (b) CNT(6,6); (c) CNT(9,9); (d) CNT(3,3)@CNT(6,6); (e) CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)

图5. 偏压为 0 V 时单壁、双壁、三壁碳纳米管的透射谱: (a) CNT(3,3); (b) CNT(6,6); (c) CNT(9,9); (d) CNT(3,3)@CNT(6,6); (e) CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)

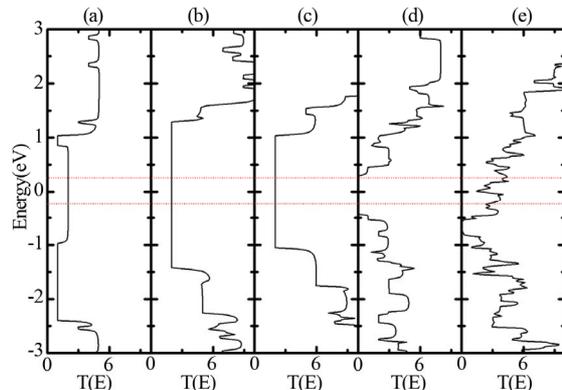


Figure 6. Transmission spectrum when the bias is 0.5 V for single-walled, double-walled and three-walled CNT. (a) CNT(3,3); (b) CNT(6,6); (c) CNT(9,9); (d) CNT(3,3)@CNT(6,6); (e) CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)

图6. 偏压为 0.5 V 时单壁、双壁、三壁碳纳米管的透射谱: (a) CNT(3,3); (b) CNT(6,6); (c) CNT(9,9); (d) CNT(3,3)@CNT(6,6); (e) CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)

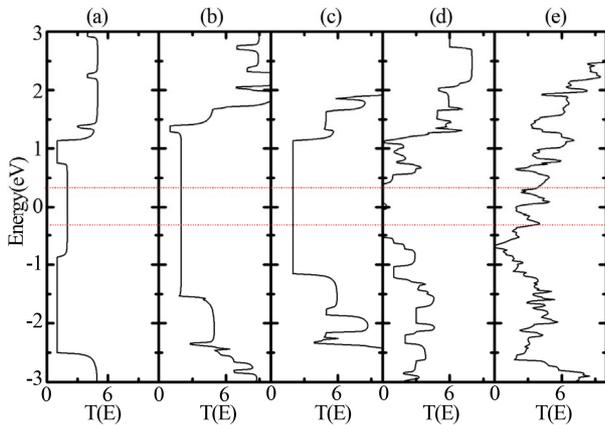


Figure 7. Transmission spectrum when the bias is 0.7 V for single-walled, double-walled and three-walled CNT. (a) CNT(3,3); (b) CNT(6,6); (c) CNT(9,9); (d) CNT(3,3)@CNT(6,6); (e) CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)

图 7. 偏压为 0.7 V 时单壁、双壁、三壁碳纳米管的透射谱: (a) CNT(3,3); (b) CNT(6,6); (c) CNT(9,9); (d) CNT(3,3)@CNT(6,6); (e) CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)

壁、双壁、三壁碳纳米管的电流均为零,如图 5 所示:单壁 CNT(6,6)、CNT(9,9)、CNT(3,3)的透射系数并不为零且基本相同;双壁 CNT(3,3)@CNT(6,6)的透射系数为零,与图 2 中带隙为 0.55 eV 的半导体属性相一致;三壁 CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)在费米能级处的透射系数不为零,且大于单壁的碳纳米管,因为三壁碳纳米管中费米能级处电子态增多,且层间耦合使得能级的简并度降低。

当偏压窗口为 0.5 V 时,如图 6 所示:单壁 CNT(3,3)、CNT(6,6)、CNT(9,9)的偏压区域所围成的面积基本相同,所以在相同的偏压下单壁碳纳米管的电流大小与管径无关,从图 6(a)~(c)的单壁纳米管的透射谱来看,在偏压区间[-1.5 V, 1.5 V]内,单壁纳米管在相同的偏压下电流的大小均与管径无关。双壁 CNT(3,3)@CNT(6,6)的透射谱如图 6(d)所示,0.5 V 的偏压区域所围成的面积为零,所以电流的大小也为零,由图 6(d)可见双壁纳米管 CNT(3,3)@CNT(6,6)电流为零的偏压区间为[-0.5 V, 0.5 V],与图 3 中的 I-V 曲线、图 4 中的微分电导曲线相一致。三壁 CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)如图 6(e)所示,0.5 V 偏压窗口所围成的面积均比单壁、双壁的大,所以相同偏压下的电流也较大。由图 6(e)可见,在所有的偏压窗口下[-3.0 V, 3.0 V],三壁纳米管的透射系数均比单壁、双壁纳米管的大,故在相同偏压下的电流也大。

偏压窗口为 0.7 V 的透射谱如图 7 所示,单壁纳

米管的情况如前面窗口为 0.5 V 的相同。双壁 CNT(3,3)@CNT(6,6)所围成的区域有较小的电流出现,与图 4 中双壁纳米管的微分电导曲线相一致。三壁 CNT(3,3)@CNT(6,6)@CNT(9,9)的偏压所围面积大小仍保持比单壁、双壁的大,相同偏压下的电流大小也最大。

4. 结论

本文采用密度泛函理论和非平衡格林函数方法研究了扶手椅型单壁、双壁和三壁碳纳米管的能带结构和电子输运性质,计算结果表明单壁碳纳米管的微分电流在[-1.0 V, 1.0 V]偏压区间内是一定值,不随偏压的变化而变化;而对于管径较小的单壁纳米管,当偏压大于 1.0 V 由于电子间的散射增强微分电导逐渐减小;双壁碳纳米管 CNT(3,3)@CNT(6,6)计算的能谱图出现 0.55 eV 的带隙;计算的电子输运特性表明在偏压区间[-0.5 V, 0.5 V]微分电导为零,出现与二极管类似的截止区域,当偏压增大时,双壁管费米能级附近的电子态增多,微分电导也随之增大。三壁碳纳米管由于层间耦合使得能级的简并度降低,同时体系增大费米能级附近的电子态增多,三壁碳纳米管的微分电导要比相同偏压下单壁和双壁纳米管的微分电导大;由于层间耦合的作用,处于激发态上的电子能够通过相邻管间的快速振动转化能量而产生跃迁,所以三壁碳纳米管的微分电导出现较大的震荡。单壁、双壁和三壁碳纳米管的电子输运特性的研究能够为不同片层的纳米管在纳电子器件方面的潜在应用提供可能。

5. 致谢

本论文感谢上海市大学生创新活动项目(批准号:cs1221001)、上海工程技术大学大学生创新活动项目(批准号:cx1221001)的支持;感谢国家自然科学基金(批准号:11047164)的支持。

参考文献 (References)

- [1] S. Jijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [2] S. Jijima. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 1991, 363: 603-605.
- [3] 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 16-27.

- [4] J. Li, Q. Ye, A. Cassell, et al. Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(15): 2491.
- [5] A. P. Garrido, A. Urbina. Metal-semiconductor heterojunctions in T-shaped carbon nanotubes. *Carbon*, 2002, 40: 1227.
- [6] V. Barone, O. Hod and G. E. Scuseria. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Letters*, 2006, 6: 2748-2754.
- [7] M. Y. Han, B. Zyilmaz, Y. B. Zhang, et al. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 2007, 98: 206805.
- [8] Z. F. Wang, Q. W. Shi, Q. X. Li, et al. Z-shaped graphene nanoribbon quantum dot device. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(5): 053109.
- [9] X. Li, X. Wang, L. Zhang, et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 2008, 319: 1229-1232.
- [10] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, et al. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. *Science*, 2008, 320: 356-358.
- [11] Y. M. Li, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, et al. Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies. *Nano Letters*, 2009, 9: 422-426.
- [12] B. J. Wees, H. Outen, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. Marel and C. T. Foxon. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. *Physical Review Letters*, 1988, 60: 848.
- [13] M. Brandbyge, J. S. Mozos, P. Ordejo'n, J. Taylor and K. Stokbro. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*, 2002, 65: 165401.
- [14] J. Taylor, H. Guo and J. Wang. *Ab initio* modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices. *Physical Review B*, 2001, 63: 245407.