

## 拓扑缺陷对单壁碳纳米管电子结构及其光学光谱的影响

谢芳<sup>1</sup>, 胡慧芳<sup>1\*</sup>, 韦建卫<sup>1</sup>, 曾晖<sup>1</sup>, 彭平<sup>2</sup>

1. 湖南大学应用物理系, 湖南长沙 410082

2. 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410082

**摘要** 应用密度泛函理论计算了半导体型单壁碳纳米管(7, 0)和(8, 0)以及其发生镜像对称和非镜像对称 Stone-Wales 形变、形成异质结(7, 0)-(8, 0)情况下的能带结构、吸收光谱、反射光谱, 并对计算结果进行了比较。研究发现: 引入拓扑缺陷态后, 碳纳米管的能带结构发生了明显的变化, 费米能级在不同缺陷情况下移动方向不一致; 碳管的吸收和反射明显减弱且吸收峰和反射峰在低能区发生红移现象; 在光子能量约为  $E=13$  eV 处各碳管的吸收谱和反射谱中均出现一特征峰, 并且在引入缺陷以后该特征峰向高能区移动。文章对计算结果进行了分析和探讨, 可望利用这种拓扑缺陷的引入而产生的光电特性来设计碳管光电器件。

**关键词** 单壁碳纳米管; 拓扑缺陷; 能带结构; 吸收光谱; 反射光谱

**中图分类号:** O433.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)07-1267-04

### 引言

自1991年 Iijima<sup>[1]</sup>首次用高分辨透射电镜发现具有纳米尺寸的多层管状物—碳纳米管(CNTs)以来, 单壁碳纳米管(SWCNTs)相继被发现<sup>[2, 3]</sup>。这种神奇的碳素纤维以其独特的准一维分子结构、良好的热稳定性、优异的力学性能、独特的电子特性(如: 它能发生从金属到窄带和宽带半导体的奇迹般的变化, 而这种变化仅仅依赖其直径和螺旋度, 无需经过掺杂处理<sup>[4, 5]</sup>)、良好的场发射性能、充裕的光学性能<sup>[6-8]</sup>和诱人的应用前景而受到人们的广泛关注<sup>[9]</sup>。单壁碳纳米管可简单的看作是由单层石墨片沿不同轴向卷曲而成, 根据不同的直径和手性, 碳纳米管表现出金属和半导体的特征。这些有趣的光电特性使得碳纳米管成为了制造分子器件的理想选择材料, 因此成为人们研究的焦点之一<sup>[10]</sup>。

对于理想、完整的碳纳米管的结构和性能的研究已经取得了很大的进展, 但是实验发现, 碳管在制备以及利用 STM 和 ATM 对其进行扫描分析的过程中不可避免的会产生一些缺陷<sup>[11, 12]</sup>, 在制备碳纳米管器件的过程中, 碳管样品需要和金属电极接触, 不可避免会产生抵触应力, 可能导致 Stone-Wales 缺陷的产生, 这一点通过 X 射线吸收谱也得到证实<sup>[13]</sup>。因此, 研究拓扑缺陷对单壁纳米碳管的电学性能的影响是很有意义的, 此外, 材料的电学性能和光学性能是密切

相关的。如同碳管和金刚石均由碳原子构成, 但由于结构的差异, 将导致光学谱线的不同<sup>[14]</sup>, 因此有必要对具有拓扑缺陷的碳纳米管的光学光谱进行探讨。

本文旨在探讨半导体型单壁碳纳米管(s-SWCNT)的 Stone-Wales 缺陷和异质结对其电子结构和光学光谱的影响, 计算了不同模型的能带结构、吸收光谱和反射光谱, 并对计算结果进行了分析研究, 为含缺陷碳管在光电材料中的应用提供理论依据。

### 1 计算方法和模型

计算中选择直径分别为 0.54 和 0.62 nm 的 s-SWCNT (7, 0)和(8, 0)做为研究对象, 构建了 Stone-Wales 缺陷镜像对称和非镜像对称及(7, 0)-(8, 0)连接的异质结模型。图 1(a)和图 1(b)给出了理想碳管(7, 0)和(8, 0)的结构, (c)为含镜像对称性的 Stone-Wales 缺陷的(7, 0)碳管, 缺陷部分是通过对于平行于管轴的一个碳-碳键中心旋转 90°而得; (d)为含非镜像对称性的 Stone-Wales(8, 0)碳管, 缺陷部分是通过对于与管轴倾斜的一个碳-碳键绕其中心旋转 90°而得; (e)为引入一个 5-7 缺陷对连接成半导体-半导体(S-S)的(7, 0)-(8, 0)异质结碳管。其中深色部分为缺陷。在以下的讨论中, 分别记理想(7, 0)碳管为模型 A, 理想(8, 0)碳管为模型 B, 含 Stone-Wales 缺陷的(7, 0)碳管为模型 C, 含 Stone-Wales

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50372018)资助

作者简介: 谢芳, 女, 1982年生, 湖南大学应用物理系博士研究生

\* 通讯联系人 e-mail: guf68@yahoo.com.cn

缺陷的(8, 0)碳管为模型 D, 以 5~7 缺陷对(5/7)连接的(7, 0)-(8, 0)碳管为模型 E。

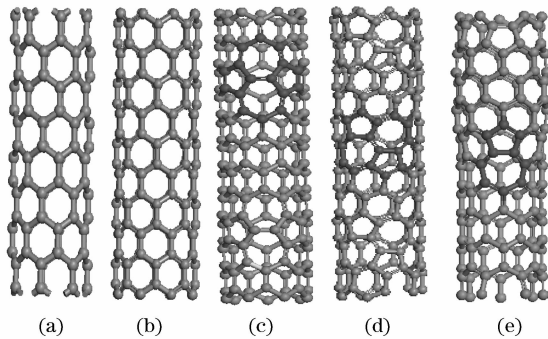


Fig. 1 Calculated model sketch map of carbon nanotube

(a): Perfect(7,0) named model A; (b): Perfect(8,0) named model B; (c): (7,0) carbon nanotube with Stone-Wales defect named model C; (d): (8,0) carbon nanotube with Stone-Wales defect named model D; (e): (7,0)-(8,0) heterojunction carbon nanotube named model E

计算时采用基于第一性原理的密度泛函理论的 CASTEP<sup>[15]</sup>程序进行结构优化,并计算其能带结构、吸收光谱和反射光谱,计算中,交换关联势选用一般梯度近似(GGA)中的自旋非极化 Perdew-Burke-Ernzerhon(PBE)泛函,选用碳原子的超软赝势(USPP),选取截断能为  $E_{\text{cut}} = 240 \text{ eV}$ 。

## 2 计算结果及讨论

本文首先计算了各模型沿  $X(0, 0, \pi/a) - \Gamma(0, 0, 0) - R(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  方向的能带结构,如图 2 所示。设费米能级为能量零点(用虚线表示)。计算结果表明:对于(7, 0)碳管(模型 A),在  $\Gamma$  点处的导带和价带之间存在能隙值约为 0.26 eV 的能隙,如图 2(a)所示。能带简并度较高,费米能级附近子能带较为陡峭。在引入 Stone-Wales 缺陷后即(模型 C),碳管的费米能级提高了 0.24 eV,能隙减小为 0.09 eV,能带的简并度降低,另外,在费米能级附近的子能带形状趋于平缓,弯曲程度明显减小, [如图 2(c)所示]。而对于模型 B,能隙约为 0.61 eV,如图 2(b)所示,能带结构与模型 A 相似。在引入 Stone-Wales 形变后(即模型 D),碳管的能隙减小为 0.54 eV,碳管的能带结构也发生了明显的变化,能带发生分裂,简并度降低。与模型 A 不同的是,模型 D 发生 Stone-Wales 形变后,费米能级降低了 0.88 eV,相应的价带子能带也向下移动,这可能是由于引入的 Stone-Wales 形变一个为镜像对称而另一个为镜像非对称所致。对于模型 E,其能隙值约为 0.33 eV,介于模型 A 和模型 B 两者之间,对应于这两者能带结构,模型 E 费米能级相对于 A 上移了 0.55 eV,相对于 B 上移了 0.15 eV;与引入 Stone-Wales 形变相似,模型 E 能带简并度降低,子能带发生分裂。值得注意的是,由于模型 C 和 E 中引入的缺陷具轴有对称性,且与管轴平行,因此导致费米能级的上升,而模型 B 引入的缺陷为非对称的,缺陷取向与管轴有一定的夹角,因此导致费米能

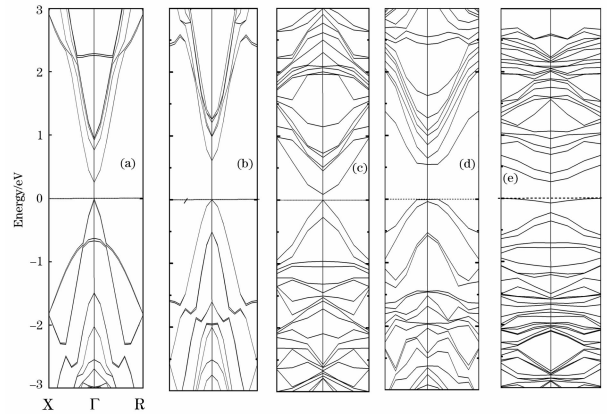


Fig. 2 Energy band structure of calculated model

(a): Energy band structure of model A; (b): Energy band structure of model B; (c): Energy band structure of model C; (d): Energy band structure of model D; (e): Energy band structure of model E

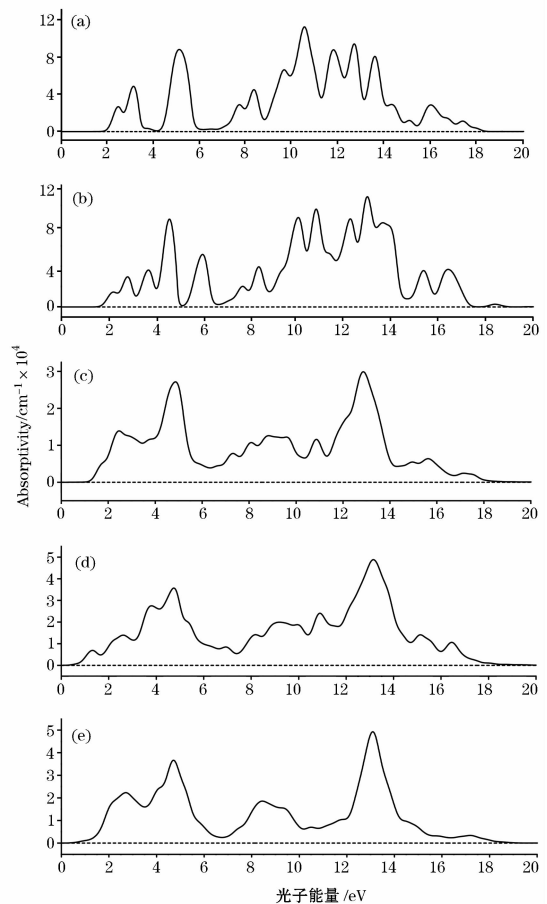


Fig. 3 Absorption spectra of perfect and defect-contained carbon nanotube

(a): Absorption spectra of model A; (b): Absorption spectra of model B; (c): Absorption spectra of model C with Stone-Wales defect; (d): Absorption spectra of model D with Stone-Wales defect; (e): Absorption spectra of model E with heterojunction. The solid line corresponds to optical absorption of incidence light vertical to nanotubes axis, and the dashed line to incidence light parallel to nanotubes axis

级的下降。由此可见, 拓扑缺陷的引入, 在改变碳管几何结构的同时, 也使体系的费米能级发生改变, 各子能带分裂, 总能带宽度减小, 从而使体系的电子结构发生明显的变化。

在能带计算的基础上, 我们进一步计算了图 1 中各模型的吸收光谱, 如图 3 所示。计算结果表明: 当入射光与管轴方向平行时, 模型 A, B, C, D, E 对任意能量的光子都没有吸收, 当入射光方向与碳管方向垂直时, 各模型呈现不同程度的吸收。这一结果与 Yoichi Murakami 等<sup>[8]</sup>对 CNTs 和 Machon 等<sup>[16]</sup>对小管径 SWCNT 的计算结果是一致的, 与 Freitag 等<sup>[17]</sup>的实验结果相吻合, 表明纳米碳管对光学吸收各向异性的特点。

图 3 可得, 从碳管的吸收范围来看, 在理想的情形下, 碳管的起始吸收光子能量与其能隙值相对应, 碳管吸收峰较多, 吸收比较强烈: 在引入缺陷后(模型 C, D, E), 在从 0~20 eV 的光子能量范围内都存在吸收, 但碳管的吸收峰明显减少, 且各吸收峰值也减小, 在光子能量  $E > 20$  eV 时, 所有的碳管的吸收系数都为零。

值得注意的是, 在光子能量  $E < 3.5$  eV 的低能区, (7, 0)碳管(即模型 A)分别在  $E = 2.45$  eV 和  $E = 3.05$  eV 存在两个吸收峰, 而引入 Stone-Wales 缺陷后(模型 C), 这两个峰分别移动到  $E = 1.75$  eV 和  $E = 2.46$  eV 处, 即均向远红外方向移动, 同时峰值变小; (8, 0)碳管(即模型 B), 存在光子能量分别为  $E = 2.21$  eV 和  $E = 2.80$  eV 的吸收峰, 引入 Stone-Wales 缺陷后(模型 D), 这两个吸收峰移动到  $E = 1.31$  eV 和  $E = 2.61$  eV 处, 与(7, 0)碳管相似, 吸收峰向远红外方向移动, 同时峰值减小; 对于模型 E, 出现的吸收峰的位置分别为  $E = 1.98$  eV 和  $E = 2.70$  eV, 相比于模型 A 和 B, 其吸收峰都向远红外方向发生了移动。

在光子能量约为 6~12 eV 的区域内, 模型 A 和 B 吸收比较强, 而模型 C, D 和 E 的吸收较弱。模型 A 在光子能量  $E = 10.5$  eV 和  $E = 12.7$  eV 处存在吸收峰的极大值和次极大值, 模型 B 在光子能量约为  $E = 13.0$  eV 处存在吸收峰的极大值。值得一提的是, 模型 C 在光子能量约为  $E = 12.9$  eV 处出现吸收峰极大值, 模型 D 在光子能量约为  $E = 13.2$  eV 处出现吸收峰极大值; 模型 E 在光子能量值约为  $E = 13.1$  eV 处也出现了极大的吸收峰。可见, 光子能量约为 13.0 eV 处的吸收峰在引入缺陷以后出现了向高能区移动的现象。在出现极大吸收峰后, 缺陷管的吸收均逐渐减弱直至最小。另外, 由图可以看出, 引入缺陷的模型 C, D 和 E 的吸收曲线的变化趋势有着很大的相似。研究结果表明: 这几种类型缺陷的引入使碳管吸收光谱发生了改变, 在低能区, 吸收峰出现了红移, 其吸收峰值减小, 使碳管的光吸收性能有较大的减弱。

另外, 我们还计算了各模型的反射曲线(图 4 所示)。结果表明: 当入射光与管轴方向平行时, 模型 A, B, C, D 和 E 对任意能量的光子没有反射, 当入射光方向与碳管方向垂直时, 各模型呈现不同程度的反射(如图 4 所示)。在理想情形下(模型 A 和 B), 碳管的反射峰较多, 反射较为强烈, 引入缺陷以后, 反射峰明显减少, 反射峰值也明显减小。另外, 理想模型下的反射曲线其极大峰在引入缺陷以后减小得最为

剧烈, 在模型 C 和 E 中甚至退变为次极大峰。在光子能量高于 20 eV 以后, 所有碳管的反射系数都为零。

在光子能量  $E < 3.5$  eV 的低能区, 模型 A 在光子能量  $E = 2.27$  eV 和  $E = 3.2$  eV 处出现两反射峰, 而引入 Stone-Wales 缺陷后的模型 C 中, 这两个反射峰移动到光子能量为  $E = 1.57$  eV 和  $E = 2.26$  eV 处; 模型 B 在光子能量约为  $E = 2.01$  eV 和  $E = 2.72$  eV 出现两反射峰, 而引入 Stone-Wales 缺陷后的模型 D 中, 这两个反射峰移动到光子能量约为  $E = 1.04$  eV 和  $E = 2.10$  eV 处; 在模型 E 中出现相应的峰为光子能量约为  $E = 1.97$  eV 和  $E = 2.59$  eV 处, 且光子能量为  $E = 2.59$  eV 的峰几乎湮灭。经对比可以发现, 在引入缺陷后, 反射峰向远红外方向移动, 且峰值明显减小。在光子能量约为 6~12 eV 的区域内, 模型 A 和 B 反射仍比较强, 而模型 C, D 和 E 的反射曲线却几乎为零。

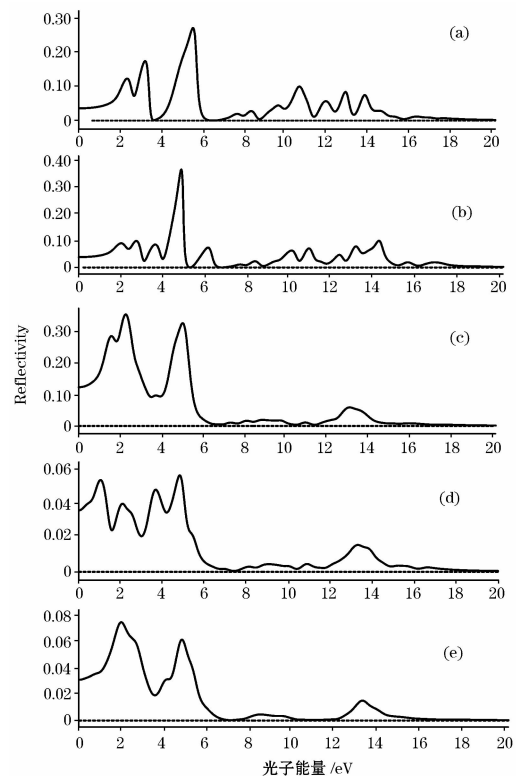


Fig. 4 Reflectivity of calculated model

(a): The reflectivity of model A; (b): Reflectivity of model B; (c): Reflectivity of model C with Stone-Wales defect; (d): The reflectivity of model D with Stone-Wales defect; (e): Reflectivity of model E with heterojunction. The solid line corresponds to optical reflection of incidence light vertical to nanotubes axis, and the dashed line to incidence light parallel to nanotubes axis

有趣的是, 在光子能量约为  $E = 12.8$  eV 处, 模型 A 出现一极值反射峰, 模型 B 的反射峰出现在光子能量约为 13.1 eV 处, 而模型 C 在光子能量约为 13.0 eV 处有一反射峰, 模型 D 相应的反射峰出现在 13.3 eV, 模型 E 在光子能量约为 13.2 eV 处出现一反射峰。与吸收谱线相对应, 引入缺陷后, 在光子能量约为 13.0 eV 处的反射峰也向高能区发生了移动, 在出现极大极值反射峰后, 缺陷管的反射系数逐渐减小

为零。

通过以上分析表明,在引入缺陷后,碳管的吸收和反射光谱的变化有着一定的相似性;且与理想碳管相比,缺陷管的吸收、反射峰减少,峰值减小,吸收、反射性能都有所降低,因此,可以推测,缺陷的引入有利于光线的透射。

### 3 总 结

本文采用密度泛函理论计算了半导体型单壁碳纳米管理想状况和引入缺陷情况下的能带结构、吸收光谱和反射光

谱,通过对能带结构进行分析得出,缺陷的引入将改变体系的费米能级,使能级发生移动,且体系的能级简并度大幅度降低,能带出现分裂,从而改变体系的电子结构;通过对吸收光谱和反射系数进行分析,研究表明:在理想管中引入缺陷后,碳管的吸收峰和反射峰明显减少,峰值也减小,且在低能区发生红移现象,在能量约为 13 eV 处均出现相应的吸收、反射峰,碳管的光吸收和反射性能减弱。未来的纳米光电器件可望利用这种拓扑缺陷的引入而产生的光电特性来设计碳管基元型器件,并在纳米光电器件中得到广泛应用。

### 参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56.
- [2] Iijima S. *Nature*, 1993, 363: 603.
- [3] Bethune D S. *Nature*, 1993, 363: 605.
- [4] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68: 1579.
- [5] Dresslhaus M S, Dresslhaus G, Saito R. *Phys. Rev. B*, 1992, 45: 6234.
- [6] Jorio A, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 2617.
- [7] Bachilo S M, et al. *Science*, 2002, 298: 2361.
- [8] Yoichi Murakami, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94: 087402.
- [9] SUN Wen-xiu, HUANG Zhi-peng, ZHANG Lu, et al(孙文秀, 黄智鹏, 张 鹭, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(1): 10.
- [10] Baughman R H, Zakhidov A A, De Here W A. *Science*, 2002, 297: 787.
- [11] Meunier V, Lambin P H. *Carbon*, 2000, 38: 1729.
- [12] Buongiorno M. *Carbon*, 2000, 38: 1703.
- [13] LIN Liang-wu, TANG Yuan-hong, ZHANG Wei(林良武, 唐元洪, 张 伟). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(3): 571.
- [14] ZHANG Dong-ping, LE De-fen, HU Yi-guan(张东平, 乐德芬, 胡一贯). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(2): 251.
- [15] Segall M D, Lindan P J D, et al. *J. Phys. Cond. Matt.*, 2002, 14: 2717.
- [16] Machon M, et al. *Phys. Rev. B.*, 2002, 66: 155410.
- [17] Freitag M, et al. *Nano Lett.*, 2003, 3(8): 1067.

## Effects of Topological Defects on the Electronic Structure and Optical Spectrum of Single-Wall Carbon Nanotubes

XIE Fang<sup>1</sup>, HU Hui-fang<sup>1\*</sup>, WEI Jian-wei<sup>1</sup>, ZENG Hui<sup>1</sup>, PENG Ping<sup>2</sup>

1. Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China

2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

**Abstract** The energy band structures, optical absorption spectra and reflectivity of the semiconducting single-wall carbon nanotubes (7,0) and (8,0), with symmetrical Stone-Wales defects on (7,0) and symmetrical Stone-Wales defects on (8,0) and (7,0)-(8,0) SWCNT heterojunction were studied using the density functional theory, and the results were compared. It is shown that the energy band structures have changed obviously, and according to different kind of defects the Fermi energy levels were shifted in different direction. The absorption and reflectivity weakened obviously and red shift of absorption peak and reflectivity peak have occurred in the lower energy region, when the carbon nanotube contained topological defects compared to perfect single-wall carbon nanotubes. There was a distinct peak in the five carbon nanotubes at the photon energy of about  $E=13$  eV, and the peak shifted to high energy region when the nanotube contained defects. The results were analyzed and discussed theoretically. The authors can take advantage of the photoelectricity property created by topological defect to design photoelectricity device.

**Keywords** Single-wall carbon nanotube; Topological defects; Energy band structure; Absorption spectra; Reflectivity

\* Corresponding author

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)