

# 单壁碳纳米管单原子空位缺陷的紧束缚理论研究\*

陆爱江 潘必才<sup>†</sup>

(合肥微尺度物质科学国家实验室(筹) 中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

**摘要** 文章在紧束缚势模型基础上系统地研究了非手性单壁碳纳米管上单原子空位缺陷结构和电子结构性质. 计算表明, 单原子空位缺陷会自发地形成 5-1DB 型缺陷, 且该缺陷的局域结构和形成能强烈地依赖于碳纳米管的尺寸、旋度和电学性质. 同时作者发现这类缺陷在费米能级以上约 0.2eV 处产生局域的电子态.

**关键词** 碳纳米管, 单空位缺陷, 紧束缚势模型

## Study of single vacancies in single-walled carbon nanotubes based on a tight-binding model

LU Ai-Jiang PAN Bi-Cai<sup>†</sup>

(Hefei National Laboratory for Physical sciences at Microscale, Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract** The structural and electronic properties of single vacancies and related point defects in achiral carbon nanotubes are studied based on a tight-binding model. Our calculations show that the initial single vacancy does transform into a 5-1DB defect automatically. The local structures and formation energies of such defects depend strongly on the radius and chirality, as well as on the electronic properties of the carbon nanotubes. In addition, it is found that there exist local electronic states about 0.2eV above the Fermi energy level, caused by the defects.

**Key words** carbon nanotube, single vacancy, tight-binding model

碳纳米管的发现受到全世界科技界的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 大量实验和理论研究表明, 碳纳米管是具备许多优异特性的新型准一维材料, 这类材料将对人类研制纳米器件起到极其重要的作用<sup>[4-7]</sup>.

众所周知, 完美的碳纳米管在实际制备中几乎无法获得, 管壁中不可避免地含有缺陷, 例如原子空位缺陷、SW 缺陷(由于碳管表面一个碳-碳键绕中心转过 90°, 使局部出现 2 个五环和 2 个七环的结构, 也称为 5-77-5 缺陷)及吸附质的吸附等. 这些缺陷对碳纳米管的物理(稳定性、电输运性质等)、化学性质造成一定程度的影响, 所以对纳米管中缺陷的研究显得尤为必要. 对有缺陷碳管的研究有助于我们对碳纳米管及相关材料作出更为全面的认识, 也是碳管应用研究中最关注的问题之一. 事实上, 我们已经看到大量对碳纳米管上 5-77-5 缺陷、空位缺陷及其他类型结构缺陷的研究报道<sup>[8-12]</sup>, 其中对单原子空位缺陷的研究也日趋深

入<sup>[9, 10, 13-15]</sup>. 有实验表明, 电子或离子束辐照可以导致单壁碳管上碳原子的逃逸, 在管壁上形成单原子空位缺陷<sup>[13, 14]</sup>. 显然, 完美碳纳米管上任一碳原子的缺失使临近碳原子成为两配位原子, 在管壁上便产生 3 个碳悬挂键. Krasheninnikov<sup>[15]</sup>等人认为, 这种具有 3 个悬挂键的空位缺陷是一种亚稳结构, 在温度不高于 1000K 时能够稳定存在; 当温度达到 2000K 或更高时, 他们发现有两个悬挂键彼此成键, 形成了由一个五环和一个碳悬挂键组成的结构缺陷, 此即所谓的 5-1DB 缺陷. 而 Ajayan<sup>[13]</sup>等人的研究给出了完全不同的结论. 他们认为, 对于(10, 10)碳纳米管, 保留 3 个悬挂键的理想单原子空位缺陷不能稳定存在, 而是自发地向 5-1DB 型缺陷转变.

\* 国家自然科学基金(批准号 50121202)、中国科学技术大学“百人计划”启动基金资助项目

2004-03-22 收到初稿 2004-09-20 修回

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: bapan@ustc.edu.cn

显然,理想的单空位缺陷能否在碳纳米管上稳定存在,仍是一个具有争议的问题.另外,他们的研究仅局限于(10,10)碳纳米管这一特例,对于其他的碳纳米管,是否亦出现类似的缺陷再构?带着这样的疑问,我们对 $(n,n)$ 和 $(n,0)$ 两种类型碳纳米管进行了系统的计算研究.我们的研究结果证实了小尺度碳纳米管上理想的单空位缺陷能自发地转变为5-1DB型缺陷的现象,从而肯定了Ajayan<sup>[13]</sup>的结论.同时,我们发现这种5-1DB缺陷的形成与纳米管半径大小和手性密切相关,具体表现为形成能的大小和缺陷结构特征均随管子尺度的变化而变化.特别是 $(n,0)$ 型纳米管的缺陷形成能还呈现出了明显的周期性,反映了 $(n,0)$ 型纳米管从半导体管到金属性管子的周期性跳变.

本文中我们使用碳的紧束缚势模型<sup>[16]</sup>研究了表1所列出的含有单空位缺陷的碳纳米管.由于空位处存在活性较大的悬挂键,故必须在紧束缚势模型中加入类Hubbard项,对电子电荷转移做必要的修正<sup>[1]</sup>.我们用这种方法研究了单层石墨平面上单空位缺陷,发现该处的三个悬挂键仍然保留,缺陷形成能约7.20eV.这个结果与局域密度泛函理论计算的空位缺陷构型及7.8eV的形成能<sup>[17]</sup>较好符合.于是,采用引入类Hubbard项修正的紧束缚势研究含有单原子空位缺陷的低维碳体系是可靠的.

表1 本文研究的碳纳米管及所含原子个数

$(n,n)$	原子数	$(n,0)$	原子数
(3,3)	120	(6,0)	144
(4,4)	160	(7,0)	168
(5,5)	200	(8,0)	192
(6,6)	240	(9,0)	216
(7,7)	280	(10,0)	240
(8,8)	320	(11,0)	264
(9,9)	360	(12,0)	288
(10,10)	400	(13,0)	312
(11,11)	440	(14,0)	336
(12,12)	480	(15,0)	360

首先,我们研究 $(n,n)$ 型碳纳米管上单原子空位缺陷.为方便起见,我们以(10,10)碳纳米管为例说明计算细节.如图1(a)所示,我们从碳纳米管管壁上取走1个碳原子,该原子的缺失导致了周围3个碳原子(C1,C2,C3)上各产生1个悬挂键.然后对这个体系进行充分的结构优化.结果显示,C2和C3两碳原子成键,在管壁上形成1个五环,C1原子上

仍留有1个悬挂键,这就是所谓的5-1DB缺陷.我们的这个结果是在零温下得到的,与Ajayan<sup>[13]</sup>的计算结果完全一致.因此,我们否定了具有3个悬挂键的单空位缺陷在常温下稳定存在的可能性.对于表1中其他的 $(n,n)$ 型碳纳米管,均得到类似结果,即理想的单原子空位缺陷是不稳定的,它会自发地向5-1DB缺陷转变,而不同 $(n,n)$ 型的碳纳米管上5-1DB缺陷之间的区别仅仅在于新的碳-碳键长随管子半径的增大而变长.此外,我们还尝试着将图1(a)中C1和C2间连键,形成五环结构,但是结构优化后它们之间的键自动断裂,C2碳原子与C3重新成键,又回到图1(a)所示的计算结果.

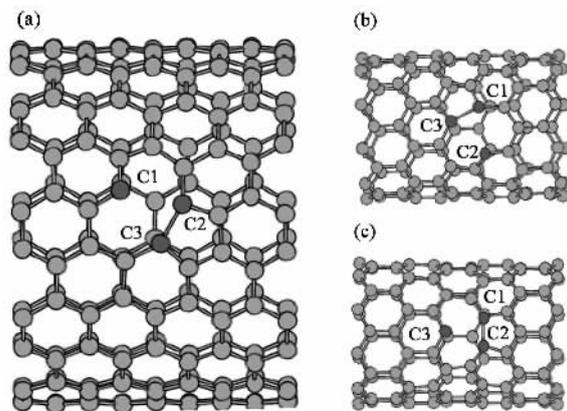


图1 碳纳米管壁上单空位缺陷再构

(a)为 $(n,n)$ 碳管中5-1DB缺陷的形成;(b)(c)分别为 $(n,0)$ 碳纳米管5-1DB-T和5-1DB-P缺陷的形成

对 $(n,0)$ 系列的碳纳米管,所计算的结果与 $(n,n)$ 系列的很不相同.当 $n$ 大于或者等于9时,我们观察到 $(n,n)$ 中缺陷处两碳原子C1与C3自发成键,如图1(b)所示,形成5-1DB-T(tilt)缺陷.当 $n$ 小于9时,碳原子C1和C2自发成键,形成垂直于管轴方向的碳-碳键,我们称这样的缺陷为5-1DB-P(perpendicular),如图1(c)所示.为了遍历所有可能的缺陷构型,我们人为地调整缺陷处原子间成键方式,并对结构进行充分优化.计算结果表明,当 $n$ 大于或者等于9时,5-1DB-P缺陷可以出现,当 $n$ 小于9时,5-1DB-T缺陷也能稳定存在.

既然优化计算给出了单原子空位缺陷再构的可能构型,接下来,我们有必要从能量的角度讨论这些缺陷的相对稳定性.图2(a)示出了我们所计算的缺陷形成能随管子半径的变化.由图中可清晰地看出,

1)类Hubbard项 $H_u = u(q_i - q_0)^2/2$ 用于修正电荷转移. $q_i$ 表示第 $i$ 个原子的Mulliken电荷数, $q_0 = 4$ .计算表明,参数 $u$ 在有缺陷的管子中取4即可.

除了半径较小的碳纳米管外,其他的碳纳米管上空位缺陷的形成能的相对大小关系为  $E(5-1DB-T) > E(5-1DB) > E(5-1DB-P)$ . 其中  $(n, n)$  碳纳米管上 5-1DB 缺陷的形成能曲线随碳纳米管半径的增大而光滑上升,但始终低于石墨单层上空位缺陷的形成能. 然而  $(n, 0)$  碳纳米管上 5-1DB-T 和 5-1DB-P 缺陷的形成能曲线随管子半径的增大显著地呈现出锯齿状和台阶状的周期性. 该周期性恰好对应着  $(n, 0)$  中的  $n$  以 3 为周期的跳变. 类似地,这个周期为 3 的变化规律在完美碳纳米管能隙<sup>[18]</sup>的变化和  $(n, 0)$  碳纳米管上 5-77-5 缺陷的形成能<sup>[19]</sup>曲线中也被发现. 另一方面,理论研究已证实,当  $(n, 0)$  中的  $n$  为 3 的整数倍时,碳纳米管呈金属性. 于是,我们认为所发现的缺陷形成能随  $n$  变化的周期性规律是由  $(n, 0)$  碳纳米管的本质电学性质(半导体性或金属性)所决定. 值得注意的是,并非  $(n, 0)$  碳纳米管的所有物理量均能随  $n$  变化呈现出类似的周期性规律. 比如,碳纳米管的活化能与管子半径的关系,无论是  $(n, n)$  还是  $(n, 0)$  的管子,均遵从  $r^{-2}$  的变化规律<sup>[22]</sup>. 我们不能从这个物理量变化的规律中区分纳米碳管的类型,更不能对碳管的金属性或非金属性加以辨别. 相比之下  $(n, 0)$  碳纳米管上空位缺陷形成能随管子半径的变化规律有效并直观地展现出  $(n, 0)$  碳纳米管本征的电学特性.

为了理解缺陷形成能变化趋势和结构的密切关系,我们对再构的缺陷进行了几何结构和电子态密度的分析. 我们发现,这种 5-1DB 缺陷对管壁结构的影响局域在缺陷附近的两个原子层之内,而且缺陷中新形成的碳-碳键键长与纳米管的尺度间存在关联. 图 3 所示为新形成的碳-碳键键长随碳纳米管半径变化的曲线:在  $(n, 0)$  系列的碳纳米管中,新的 C-C 键长随指数  $n$  展现出了明显的周期性变化,而对  $(n, n)$  碳管的情形,新的 C-C 键长随指数  $n$  的增大而呈现出连续的增长,这是由于  $(n, n)$  碳管均为金属性的缘故. 电子结构的计算表明,碳纳米管上这些单原子空位缺陷的存在几乎都在电子费米能级上方约 0.2eV 处产生局域电子态,且主要贡献来自缺陷中的悬挂键. 缺陷态电子态密度的大小强烈地依赖于碳纳米管的本质结构特征.

对于碳纳米管上空位缺陷的结构转变可做如下理解:由于空位的出现,碳纳米管壁上缺陷附近的类  $\pi$  键受到破坏,局部出现了较大的应力. 而缺陷处形成新的碳-碳  $\sigma$  键,有效地消除了部分应力,导致了理想的单原子空位缺陷(含 3 个悬挂键)

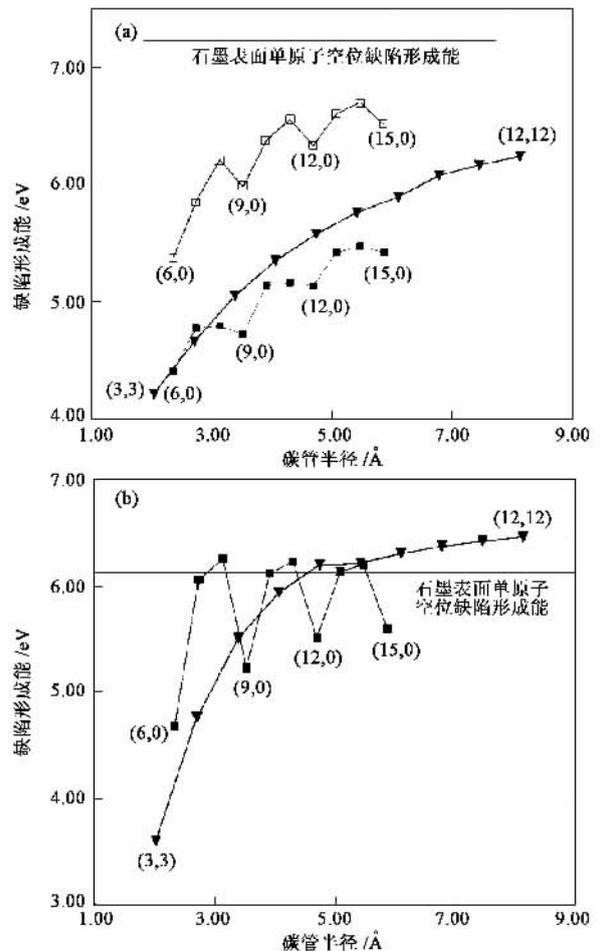


图2 单空位缺陷形成能与碳纳米管半径的关系 (a)加入类 Hubbard 项计算的单空位缺陷形成能曲线,黑三角表示  $(n, n)$  管上 5-1DB 缺陷形成能,实心方块表示  $(n, 0)$  管中 5-1DB-P 缺陷形成能,空心方块表示  $(n, 0)$  管中 5-1DB-T 缺陷形成能; (b)未加入类 Hubbard 项计算得到的单空位缺陷形成能曲线,黑三角表示  $(n, n)$  碳管上理想单空位缺陷的形成能,实心方块表示  $(n, 0)$  碳管上理想单空位缺陷的形成能

向 5-1DB 缺陷自发转变.

最后,我们必须指出的是,上述计算中引入类 Hubbard 项修正对研究结果具有重要影响. 为了对比计算结果的不同,我们采用不计入类 Hubbard 项修正的紧束缚势计算这些碳纳米管和石墨层上空位缺陷的结构和形成能. 零温下计算的结果显示,最初形成缺陷时的 3 个悬挂键仍然存在,即缺陷处未发生结构转变,这与 Krashennnikov<sup>[15]</sup>等人的结果是一致的. 但是,所计算的缺陷形成能曲线 [图 2(b)] 呈现出反常的结果  $(n, n)$  型碳纳米管的缺陷形成能是一条光滑上升的曲线,在  $n$  大于 9 之后开始高于石墨层上空位缺陷的形成能,部分  $(n, 0)$  纳米管上空位缺陷形成能也高于石墨单层上空位缺陷的形成能. 事实上,碳纳米管随半径无

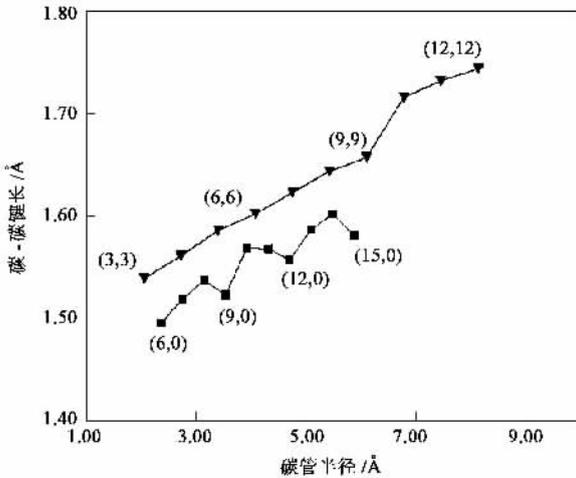


图3 缺陷再构形成的碳-碳键键长与碳管半径的关系[黑三角为 $(n,n)$ 碳管5-1DB缺陷中新形成的碳-碳键长,实心方块表示 $(n,0)$ 碳管5-1DB-P缺陷中新形成碳-碳键键长]

限增大的极限结构对应于石墨平面,于是,碳纳米管的许多物理性质应随管子半径的增大而逐渐演化至石墨平面上所对应的物理性质.据此可断定图2(b)的计算结果是不合理的.造成此不合理结果的主要原因正是缺陷处悬挂键的存在引起了体系中电子电荷的重新分布.如果不实施自洽计算,就会出现非物理的电子电荷分布.相比之下,本文采用类Hubbard项修正获得很有意义的结果,充分表明在紧束缚势中加入类Hubbard项修正,人为干预电子电荷的不合理分布来实现自洽计算,是紧束缚势理论计算中一个处理电荷非均匀分布的有效方案.

## 参考文献

- [ 1 ] Iijima S. Nature ( London ), 1991 , 354 : 56
- [ 2 ] Wildoer J M G *et al.* Nature ( London ), 1998 , 391 : 59
- [ 3 ] Yu J, Kalia R K, Vashista P. Europhys. Lett. , 1995 , 32 : 43
- [ 4 ] Zhang P H, Lammert P E, Crespi V H. Phys. Rev. Lett. , 1998 , 81 : 5346
- [ 5 ] Lu J P. Phys. Rev. Lett. , 1997 , 79 : 1297
- [ 6 ] Han J *et al.* Phys. Rev. B, 1998 , 57 : 14983
- [ 7 ] Saito R *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1992 , 60 : 2204
- [ 8 ] Crespi V H, Cohen M L, Rubio A. Phys. Rev. Lett. , 1997 , 79 : 2093
- [ 9 ] Charlier J -C, Ebbesen T W, Lambin Ph. Phys. Rev. B , 1996 , 53 : 11108
- [ 10 ] Hansson A, Paulsson M, Stafstrom S. Phys. Rev. B , 2000 , 62 : 7639
- [ 11 ] Choi H J *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2000 , 84 : 2917 ; Chico L *et al.* Phys. Rev. B , 1996 , 54 : 2600
- [ 12 ] Terrones M *et al.* Science , 2000 , 288 : 1226
- [ 13 ] Ajayan P M, Ravikumar V, Charlier J -C. Phys. Rev. Lett. , 1998 , 81 : 1437
- [ 14 ] Zhu Y *et al.* Appl. Surf. Sci. , 1999 , 137 : 83
- [ 15 ] Krasheninnikov A V *et al.* Phys. Rev. B , 2001 , 63 : 245405 ; Krasheninnikov A V, Nordlund K. J. Vac. Sci. Technol. B , 2002 , 20 : 728 ; Krasheninnikov A V, Nordlund K. Surf. Sci. , 2000 , 454 : 519
- [ 16 ] Tang M S *et al.* Phys. Rev. B , 1996 , 53 : 979
- [ 17 ] Kaxiras E, Pandey K C. Phys. Rev. Lett , 1988 , 61 : 2693
- [ 18 ] Bulusheva L G *et al.* J. Phys. Chem. A , 1998 , 102 : 975
- [ 19 ] Pan B C, Yang W S, Yang J L. Phys. Rev. B , 2000 , 62 : 12652
- [ 20 ] Blasé X *et al.* Phys. Rev. Lett , 1994 , 72 : 1878
- [ 21 ] White C T, Mintmire J W. Nature ( London ) , 1998 , 394 : 29
- [ 22 ] Hernandez E *et al.* Appl. Phys. A , 1999 , 68 : 287

## 光学元件库 — 欧普特科技

北京欧普特公司参照国际通常规格及技术指标, 备有完整系列的精密光学零部件(备有产品样本供参考)供国内各大专院校、科研机构、实验室随时选用, 我公司同时可为您的应用提供技术咨询。

光学透镜: 平凸, 双凸, 平凹, 双凹, 消色差胶合透镜等。直径 1~150mm; 焦距 1~1000mm; 材料包括光学玻璃, 紫外石英玻璃, 有色光学玻璃, 红外材料。

光学棱镜: 1~50mm 各种规格直角棱镜, 及其它常用棱镜。

光学反射镜: 各种尺寸规格的镀铝, 镀银, 镀金, 及介质反射镜。直径 5~200mm。

光学窗口: 各种尺寸规格, 材料的光学平面窗口, 平晶。直径 5~200mm。

各种有色玻璃滤光片: 规格 5~200mm(紫外, 可见, 红外)。

紫外石英光纤: 进口紫外石英光纤, SMA 接口光纤探头, 紫外石英聚焦探头。

单位: 北京欧普特科技有限公司

地址: 北京市海淀区知春路 49 号

希格玛大厦 B 座 #306 室

电话: 010-88096218 / 88096217

传真: 010-88096216

邮编: 100080

网址: www.goldway.com.cn

电子邮件: optics@goldway.com.cn

sms@goldway.com.cn

联系人: 粟曼珊女士

石冀阳小姐