

文章编号: 1007-4627(2002)02-0224-03

铋纳米管电子性质的第一原理研究*

苏长荣¹, 李家明^{1,2}

(1 清华大学物理系, 原子分子纳米科学研究中心, 北京 100084;

2 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘 要: 运用第一原理分子动力学方法系统研究了铋纳米管的稳定性和电子性质. 发现铋纳米管的应变能 (Strain Energy) 符合经典的 $1/R^2$ 规律. 铋纳米管的能隙在 0.7—0.8 eV 左右, 具有半导体的特性.

关键词: 铋纳米管; 稳定性; 能隙; 第一原理分子动力学; 应变能

中图分类号: O561 **文献标识码:** A

以碳纳米管^[1]为代表的一维纳米材料由于它们在力学、热学和电学上的新奇特性和引起广泛关注. 科学家开始从理论和实验两方面研究掺杂(如 B 和 N 等元素)对碳纳米管力学和电学性质的影响^[2], 同时也开始研究不含碳元素的纳米管材料^[3, 4]的稳定性和电学性质. 这些纳米管都是靠原子间的相互作用力(共价键或离子键)而形成纳米管结构的, 并且其体材料都具有层状结构. 最近的理论分析表明, 依靠氢键的相互作用, 水分子在某些特殊的环境中也能形成纳米管结构^[5]. 对纳米管型材料的实验和理论研究, 使得人们不禁要问什么样的材料可以形成纳米管结构, 是否所有材料都可以形成纳米管结构. 本文将运用第一原理分子动力学方法(采用 VASP 程序^[6])对铋纳米管^[7]的结构稳定性和电子性质进行理论研究.

与石墨相似, 铋晶体可以认为是由如图 1 所示层状的六角形网格叠成的. 与平面石墨层不同的是, 铋层是褶皱起伏的; 图 1(a)是铋层的顶视图, 图 1(b)是侧视图, 从中可以看清铋层的起伏. 从理论上构建铋纳米管可以通过卷曲铋层来得到, 就像通过卷曲石墨层来构建碳纳米管模型一样. 所以铋纳米管的定义和标识也可采用碳纳米管的定义和标识. 在本文中, 我们系统地研究了 $\text{Bi}(n, 0)$, $n \in [6, 15]$ 和 $\text{Bi}(n, n)$, $n \in [4, 7]$ 两类纳米管的性质. 图 2 中展示了这两类典型铋纳米管的结构.

计算采用基于密度泛函理论和超软赝势的第一

原理分子动力学方法, 程序为 VASP^[5]. 计算在 $a \times a \times z$ 的正交超原胞中进行, 铋纳米管的轴向沿着超原胞的 z 方向. 对于不同管径的铋纳米管, 选择不同的 a 使得相邻原胞中铋纳米管上的最小原子间距离在 5 Å 以上, 这样铋纳米管之间的相互作用就小到可以忽略不计. 对不同的 z 进行结构优化, 就可得到铋纳米管的稳定构形. 计算中的波函数由平面波展开, 动能截断能取为 99.087 eV, 倒空间的网格取为 $1 \times 1 \times 8$. 计算决定出铋纳米管的稳定构型也是褶皱起伏的, 铋原子分布在两个同心而半径不同的圆柱面上. 在下面的分析中, 铋纳米管半径指的是这两个圆柱面半径的平均值.

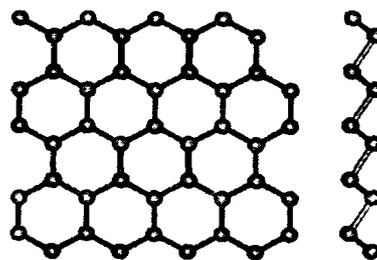


图 1 铋层的结构
(a)顶视图, (b)侧视图

图 3 展示了铋纳米管单位原子应变能随管半径 R 的倒数平方的变化曲线. 铋纳米管单位原子应变能 E_s 由下式定义:

收稿日期: 2002-03-05; 修改日期: 2002-05-14

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19734003); 国家高科技惯性约束聚变资助项目; 国家科技部和教育部资助项目
作者简介: 苏长荣(1976—), 男(汉族), 江苏苏州人, 博士研究生, 从事对纳米结构的第一原理计算和模拟.

$$E_s = \frac{E_{tot}}{n} - E_0,$$

其中 E_{tot} 是铋纳米管的总能量, n 是原子个数, E_0 是无限大铋层中单个原子的总能量. 从图可见应变能与

$1/R^2$ 具有线性关系, 符合经典力学应变规律. 铋纳米管的应变能要比碳纳米管的应变能小, 这说明铋纳米管可以在自然界中稳定存在.

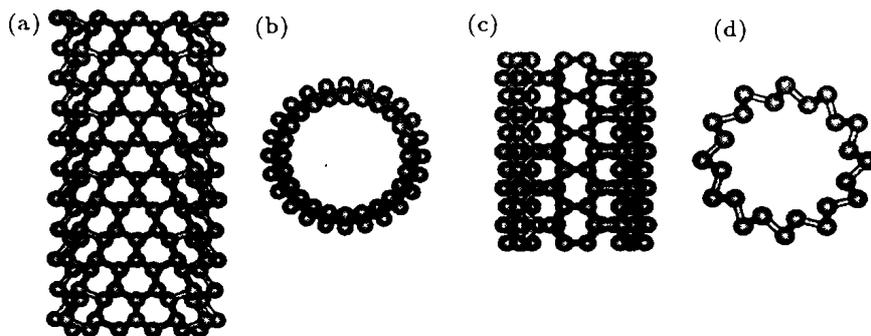


图 2 (a), (b) 为 Bi(12,0) 的侧视图和轴视图; (c) 和 (d) 为 Bi(6,6) 的侧视图和轴视图

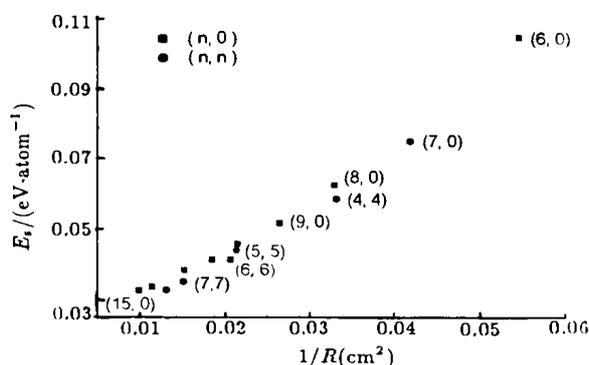


图 3 铋纳米管单位原子应变能随 $1/R^2$ 变化曲线

计算表明含六角形原胞的铋层具有金属性, 且导带和价带在 Γ 点简并. 在铋层卷曲成纳米管时, 沿管周上的波矢将出现量子化而只能取一些分立的值, 因而铋纳米管的倒空间是一些分立的线. 但是其中必有一条能通过 Γ 点. 根据折叠键理论分析^[8], 此时的铋纳米管应该是金属性的. 这和对碳纳米管理论预期的情形是不一样的. 石墨层也具有金属性, 但它的导带和价带只在 K 点简并, 因而碳纳米管的分立的波矢并不总能通过 K 点, 这就导致了不同旋度的碳纳米管或为金属性, 或为半导体性. 但第一原理的能带计算表明 Bi($n, 0$), $n \in [8, 12]$ 都有一个 0.7 eV 左右的能隙, 具体列在表 1 中. 可见铋纳米管具有半导体性, 且不同半径铋纳米管的能隙比较稳定. 铋纳米管的这种电学特性将在未来的纳米电子学中具有运用价值. X. Blasé 等

人从理论上预言 BN 纳米管也具有比较稳定的能隙^[9], 即不管其直径和螺旋度是否为多层管, 能隙都为 5.5 eV 左右, 因而 NB 纳米管实际上是绝缘的. 而纳米管是一种典型的半导体型纳米管, 并且已经从实验上合成出来了, 因而铋纳米管具有更明确的应用前景.

表 1 铋纳米管的能隙

	(8, 0)	(9, 0)	(10, 0)	(11, 0)	(12, 0)
能隙/eV	0.82	0.72	0.79	0.70	0.75

总之, 本文应用局域密度泛函和超软赝势的方法对新近实验上合成的铋纳米管的稳定性和电子性质进行了研究, 发现铋纳米管在很小的尺寸就可能稳定存在, 且其能隙在 0.7—0.8 eV 之间, 是一种半导体型材料. 铋纳米管的这种电学特性是由卷成它的铋层的能带结构造成的, 因而铋纳米管将在很大的尺寸范围内呈现半导体特性, 且能隙都在 0.7 eV 左右, 这与 BN 纳米管有相似之处, 不同处是 BN 纳米管为绝缘体, 其电学性质不如铋纳米管丰富. 最近的实验用掺杂的碳纳米管做出了逻辑线路^[10], 预示了纳米电子学的到来, 铋纳米管本身就是半导体的, 我们预期对铋纳米管进行掺杂也能改变其电学性质, 因而铋纳米管也是将来纳米电子学的一种重要材料.

参 考 文 献:

- [1] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature (London), 1991, **345**, 56.
- [2] Suenaga K, Colliex C, Demoncey N, *et al.* Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-separated Layers of Boron Nitride and Carbon[J]. Science, 1997, **278**: 653.
- [3] Blase X, Rubio A, Louie S G, *et al.* Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes[J]. Euro Phys Lett, 1994, **28**(5): 335.
- [4] Seifert G, Hernández E. Theoretical Prediction of Phosphorus Nanotubes[J]. Chem Phys Lett, 2000, **318**: 355.
- [5] Koga K, Gao G T, Tanaka H, *et al.* Formation of Ordered Ice Nanotubes Inside Carbon Nanotubes[J]. Nature, 2001, **412** (6849): 802.
- [6] Kresse G, Hafner J. *Ab initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals[J]. Phys Rev, 1993, **B47**: 558; *ibid.*, *ab-initio* Molecular-dynamics Simulation of the Liquid-metal Amorphous-semiconductor Transition in Germanium[J]. 1994, **49**: 14 251; Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-wave Basis Set[J]. Comput Mat Sci, 1996, **6**: 15; Kresse G, Furthmüller J. Efficient Iterative Schemes for *ab-initio* Total-energy Calculations Using a Plane-wave Basis Set [J]. Phys Rev, 1996, **B 54**: 11 169; Kresse G, Hafner J. Norm-conserving and Ultrasoft Pseudopotential for First-row and Transition-elements[J]. J Phys: Condens Matt, 1994, **6**: 8 245.
- [7] Li Yadong, Wang Junwei, Deng Zhaoxiang, *et al.* Bismuth Nanotubes: A rational low temperature synthetic route[J]. J Am Chem Soc, 2001, **123**: 9 904.
- [8] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. New One-dimensional Conductors: Graphitic microtubules [J]. Phys Rev Lett, 1992, **68**(10): 1 579.
- [9] Blase X, Rubio A, Louie S G, *et al.* Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes[J]. Euro Phys Lett, 1994, **28**(5): 335.
- [10] Bachtold A, Hadley P, Ta Nakanishi, *et al.* Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors[J]. Science, 2001, **294**: 1 317.

A First Principle Study on Electronic Property of Bismuth Nanotubes*

SU Chang-rong¹, LI Jia-Ming^{1, 2}

(1 Department of Physics, Center for Atomic and Molecular Nanosciences, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: A first principle molecular dynamics with density functional theory and ultra-soft pseudopotential has been performed on the bismuth nanotubes. The strain energies are found to follow the classical $1/R^2$ strain law. The bismuth nanotubes are expected as semi-conductor with the band gaps around 0.7 — 0.8 eV.

Key words: bismuth nanotube; structural stability; band gap; first principle molecular dynamics; strain energy

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (19734003); National Advanced Science and Technology Inertial Confinement Fusion Fund; Ministry of Science and Technology; Ministry of Education