

手性碳纳米管能带特性的研究^{*}

张振华^{a, b, **}, 彭景翠^a, 陈小华^a, 张 华^b

(a. 湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

(b. 长沙交通学院信息与计算科学系, 长沙 410076)

摘 要: 探讨手性 (chiral) 单层碳纳米管 (SWNTs) 电子结构的主要特点。提出了确定与 Fermi 能级 $E_F = 0$ 相交或相近的子能带指数 J 及相关的波矢 k_y 值的方法。并直接从 A - B 效应出发, 导出了任意手性角的 SWNTs 在磁场中发生金属—半导体连续转换的条件, 同时对其能隙变化规律进行了详细讨论。

关键词: 手性碳纳米管; 电子结构; 能隙

中图分类号: O481.1 文献标识码: A

1 前 言

自 1991 年 Iijima 首次发现直径为纳米级的全碳无缝中空管—CNTs^[1]以来, 由于其卓越的物理性能及潜在的富有竞争力的应用价值, 引起了人们广泛的注意。在对 CNTs 的研究中, CNTs 的电子结构是最受关注的问题之一^[2-8]。Mintmire 利用密度泛函的局域高斯轨道方法, 得出了具有 5 度螺旋对称群的无限长碳纳米管是一准导体的结论^[2]。Hamada 利用紧束缚方法, 并利用 Tereff 经验势对两类高对称的碳纳米管(“椅形管”和“锯齿管”)的能带结构进行了计算, 预言 CNTs 或为金属型或为半导体型完全取决于自身的几何参数—直径及轴向螺旋度^[3]。Saito 通过状态密度 (DOS) 的计算得出了类似结论^[9]。当 CNTs 处于磁场中时, 磁场对电子的量子特性产生影响, 导致 CNTs 的电子结构发生变化^[10]。

本文依据利用紧束缚方法得到的石墨平面的能量色散关系, 确定单层碳纳米管 (SWNTs) 与 Fermi 能级 $E_F = 0$ 相交或相近的子能带指数以及相关的 k_y 值。并直接从 A - B 效应出发, 对任意手性角 (Chiral angle) 的 SWNTs 在磁场中发生金属—半导体连续转变的条件及能隙的变化规律进行深入的讨论。

2 手性 SWNTs 的能带特点

图 1 所示为石墨平面结构图, 它是由碳原子 sp^2 杂化成的二维六角网面, 任一格点可用格矢 $\vec{R}_X = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$ 表示 (m, n 均为整数, \vec{a}_1, \vec{a}_2 为石墨平面基矢, $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = 2.46 \text{ \AA}$ 为石墨平面晶格常数)。沿与 \vec{R}_X 垂直的轴线卷绕石墨平面使原点与该格矢的末端重合, 则可形成周长为 $|\vec{R}_X| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$ 的石墨管—SWNTs。 \vec{R}_X 不同, 形成几何结构不同、性能各异的 SWNTs。

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 59972031)。

^{**} 通讯联系人, Email: huazhenzhang@163.net

收稿日期: 2000 - 06 - 19; 修回日期: 2001 - 02 - 02。

设 π 电子在 SWNTs 中运动所受的周期性势场为 $U(\vec{r})$ ，外加均匀磁场为 \vec{B} ，若不计入电子自旋及杂质的影响，则单电子的 Hamiltonian 为

$$H = \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla + e\vec{A})^2 + U(\vec{r}) \quad (1)$$

运动电子的波函数及能谱由 Schrödinger 方程决定

$$H\Psi = E\Psi \quad (2)$$

按照 Byers 及杨振宁的方法^[11]，作规范变换，矢势 \vec{A} 与波函数 Ψ 变换为：

$$\begin{aligned} \vec{A} &\rightarrow \vec{A}' = \vec{A} - \nabla\chi \\ \Psi &\rightarrow \Psi' = \Psi \exp\left(\frac{ie}{\hbar}\chi\right) \end{aligned} \quad (3)$$

选择 χ 使 $\vec{A}' = 0$ ，于是 Hamiltonian 量中的矢势不再出现。设 \vec{B} 沿管轴方向，则有

$$\oint_L \vec{A} \cdot d\vec{l} = \oint_L \nabla\chi \cdot d\vec{l} = \Phi$$

因此
$$\chi = \frac{\Phi}{2\pi}\Theta$$

此处， Φ 为磁通量，积分路径 L 是以 SWNTs 的 R 为半径的圆周； Θ 为极角。代入(3)式得

$$\Psi' = \Psi \exp\left(i\frac{\Phi}{\Phi_0}\Theta\right) \quad (4)$$

其中， $\Phi_0 = h/e$ 为磁通量子，上式表明电子在管壁上偏转 Θ 角时，由于磁场影响使电子波函数产生的相移为 $(\Phi/\Phi_0)\Theta$ 。这就是 SWNTs 的 Aharonov - Bohm (A - B) 效应。

考虑周期性边界条件以及 Bloch 定理，则有

$$\vec{k} \cdot \vec{R}_X - 2\pi\frac{\Phi}{\Phi_0} = 2\pi J \quad (J \text{ 为整数}) \quad (5)$$

下面利用(5)式首先推导零场时 SWNTs 为金属型(或半导体型)的条件。

图 2(a)(b)分别为石墨平面的六角形单胞(unit cell)以及相应的 Brillouin 区， \vec{b}_1 、 \vec{b}_2 为

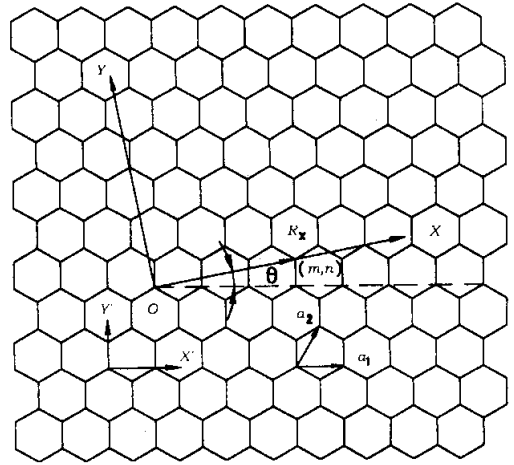


图 1 石墨平面结构及 SWNT 构成示意图

Fig.1 The structure of the graphite sheet and the geometric configuration for a SWNT

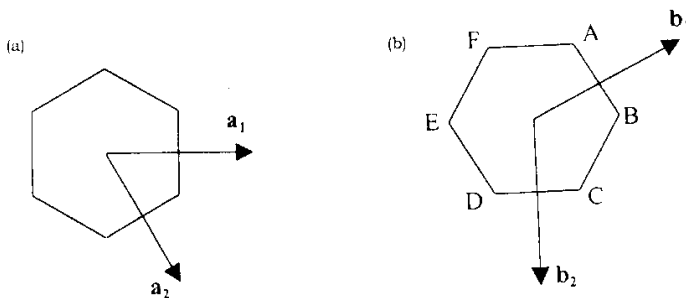


图 2 (a)石墨平面的六角形单胞(unit cell)(b)与图 2(a)相应的 Brillouin 区

Fig.2 (a). The hexagonal unit cell of the graphite sheet,

(b)The first Brillouin zone corresponding to \mathcal{X} (a)

倒格子基矢,且 $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = b$ 。研究表明^[12]:在六角 Brillouin 区的顶点上 π 电子的成键与反键能带是简并的,虽然对石墨平面而言,顶点处状态密度为零,但对 SWNTs 来说,其状态密度可为零也可为非零的有限值^[8]。按 Brillouin 区定义,基矢 \vec{b}_1 、 \vec{b}_2 在六角 Brillouin 区内的长度为 $b/2$,以此可确定末端位于顶点 A、B、C、D、E、F 的波矢 \vec{k} 的大小,再沿基矢 \vec{b}_1 、 \vec{b}_2 上分解,可得:

$$\vec{k}_{A,D} = \pm \frac{1}{3}\vec{b}_1 + \frac{1}{3}\vec{b}_2, \quad \vec{k}_{B,E} = \pm \frac{2}{3}\vec{b}_1 \pm \frac{1}{3}\vec{b}_2, \quad \vec{k}_{C,F} = \pm \frac{1}{3}\vec{b}_1 \pm \frac{2}{3}\vec{b}_2 \quad (6)$$

分别代入(5)式(令 $\Phi = 0$)可得

$$m - n = \pm 3J, \quad 2m + n = \pm 3J, \quad m + 2n = \pm 3J \quad (7)$$

考虑到石墨平面上六角网面局部结构的对称性,一般限定 $-m \leq n \leq m$ ($m \geq 0$)^[9],所以在(7)式中 $m - n = \pm 3J$ 、 $2m + n = \pm 3J$ 、 $m + 2n = \pm 3J$ 三式均可作为给定的 SWNTs 为金属型应满足的条件(不满足时为半导体型)。在这里我们已经考虑到当石墨平面卷曲成 SWNTs 时,其单胞为矩形,不难确定^[13,14]:SWNTs 对应的一维 Brillouin 区为垂直 k_x 轴的一系列线段(对应 $\Phi = 0$ 时 k_x 值的量子化,见(7)式),其线段数目为 N 个(N 为 SWNTs 单胞所包含的石墨六角单胞的数目, N 的具体计算见下文),若二维六角 Brillouin 区的顶点折迭(fold)进入这些线段的任一条,则该 SWNTs 为金属型(即满足(7)式),否则为半导体型。上述三式可以互推,所以它们是等价的。

进行理论计算时(如确定 SWNTs 的输运通道),常常需确定与 Fermi 能级 $E_F = 0$ 相交的子能带指数 J 及交点处的波矢 k_y 的值。

利用紧束缚方法导出的二维石墨的能量色散关系为(采用图 1 中的 $X'OY'$ 坐标)^[15,16]

$$E(k_x', k_y') = \pm \gamma_0 \left[1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y'}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_x'}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{ak_x'}{2}\right) \right]^{1/2} \quad (8)$$

其中, γ_0 为最邻近碳原子的转移积分(transfer integral);“+”、“-”分别对应导带及价带。利用(8)式和(5)式($\Phi = 0$ 时)只能得到高对称 SWNTs 的能量色散关系,为得到手性 SWNTs 的能量色散关系,我们将坐标轴旋转($X'OY' \rightarrow XOY$)得:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4\cos\left[\frac{\sqrt{3}a}{2}(k_y \cos\theta + k_x \sin\theta)\right] \cos\left[\frac{a}{2}(k_y \sin\theta - k_x \cos\theta)\right] + 4\cos^2\left[\frac{a}{2}(k_y \sin\theta - k_x \cos\theta)\right] \right\}^{1/2} \quad (9)$$

其中, $\cos\theta = \frac{2m+n}{2\sqrt{m^2+n^2+mn}}$, $\sin\theta = \frac{\sqrt{3}n}{2\sqrt{m^2+n^2+mn}}$ 。当石墨平面卷绕成 SWNTs 时,由(5)式(令 $\Phi = 0$)得

$$k_x = \frac{2\pi J}{a\sqrt{m^2+n^2+mn}} \quad (J = 1, 2, \dots, N)$$

J 为子能带指数; $N = \mathcal{X}(n^2 + m^2 + nm)/d_R$ ^[13],其中 $d_R = d$ (d 为 n 、 m 的最大公约数)(当 $m - n \neq 3d \times$ 整数时); $d_R = 3d$ (当 $m - n = 3d \times$ 整数时)。 θ 为手性角($0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$),所以(9)式为任意手性 SWNTs 的能量色散关系。

利用(9)式可导出金属型 SWNTs 的子能带与 $E_F = 0$ 相交的交点 k_y 值以及相应的子能带 J_C 值。对所有可能,我们概括为 7 种情况:

$$A. \quad k_y = -\frac{2\pi\lambda n}{a\sqrt{\mathcal{X}(n^2 + m^2 + nm)}} \quad (\lambda = 1, 2)$$

$$J_c = \lambda \left(\frac{2m+n}{3} \right) \quad (n \leq 0) \quad (10)$$

$$J_c' = N - J_c \quad (n \geq 0)$$

$$B. \quad k_y = \pm \frac{2m\pi}{a \sqrt{\mathfrak{X}(n^2 + m^2 + nm)}}$$

$$J_c = \pm \left(\frac{m+2n}{3} \right) \quad (k_y \geq 0) \quad (11)$$

$$J_c' = N - J_c \quad (k_y \leq 0)$$

$$C. \quad k_y = - \frac{\mathfrak{X}(m+n)\pi}{a \sqrt{\mathfrak{X}(n^2 + m^2 + nm)}}$$

$$J_c = N - \frac{m-n}{3} \quad (12)$$

$$D. \quad k_y = \frac{2\pi(2m-n)}{a \sqrt{\mathfrak{X}(n^2 + m^2 + nm)}}$$

$$J_c = \frac{4m+5n}{3} \quad (13)$$

$$E. \quad k_y = \frac{2\pi(m-2n)}{a \sqrt{\mathfrak{X}(n^2 + m^2 + nm)}}$$

$$J_c = \frac{5m+4n}{3} \quad (m \geq 2n) \quad (14)$$

$$J_c' = N - J_c \quad (m \leq 2n)$$

$$F. \quad k_y = - \frac{2\pi(m+3n)}{a \sqrt{\mathfrak{X}(n^2 + m^2 + nm)}}$$

$$J_c = \frac{5m+n}{3} \quad (k_y \geq 0) \quad (15)$$

$$J_c' = N - J_c \quad (k_y \leq 0)$$

$$G. \quad k_y = - \frac{2\pi(2m+3n)}{a \sqrt{\mathfrak{X}(n^2 + m^2 + nm)}}$$

$$J_c = \frac{4m-n}{3} \quad (k_y \geq 0) \quad (16)$$

$$J_c' = N - J_c \quad (k_y \leq 0)$$

对上面的 k_y 均取 $|k_y|$,因为我们只关心 Brillouin 区内的 $|k_y|$ 以及相应的 J_c 值,故限定 $0 \leq |k_y| \leq \Gamma W$,而 $\Gamma W = \frac{\pi d_R}{a \sqrt{\mathfrak{X}(m^2 + n^2 + mn)}}$ ^[13] ,所以用 $|k_y| \leq \Gamma W$ 确定 $|k_y|$ 以及相应的 J_c 。计算分析表明,在 $0 \leq |k_y| \leq \Gamma W$ 内,一般仅有一个交点,故根据 SWNTs 的 m 、 n 值,在(10)及(16)式中找出最小 $|k_y|$ 的值,进而求出相应的 J_c (或 J_c') 即可。

对锯齿管 ($m, 0$) 利用 (10) 式可得交点处 $k_y = 0$ 相应的两个子能带 $J_C = 2m/3$ 和 $4m/3$ 简并。对椅形管 ($m = n$) 利用 (10) 或 (11) 式可得 $k_y = 2\Gamma W/3$, $J = m$ 。

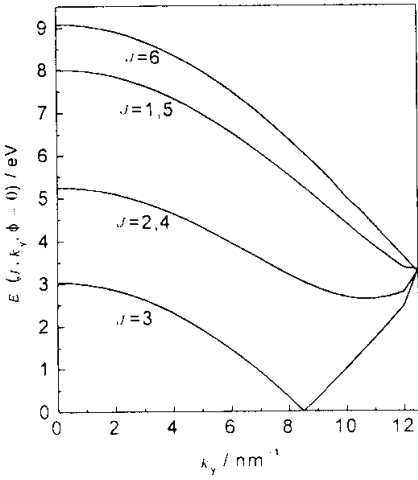


图 3 SWNT(6, -3) 的导带结构

Fig.3 The conductive band structure of the SWNT(6, -3)

图 (3) 所示为我们直接利用 (9) 式画出的 SWNT (6, -3) 的导带结构, 横轴对应 Fermi 能级 $E_F = 0$, 价带 (未画出) 关于 $E_F = 0$ 对称, 与 $E_F = 0$ 相交的子带为 $J_C = 3$ ($J = 1$ 与 $J = 5$, $J = 2$ 与 $J = 4$ 分别简并), $k_y = 0.851 \text{ \AA}^{-1}$ (而 $\Gamma W = 1.275 \text{ \AA}^{-1}$), 与利用 (12) 式得出的结果完全相同。虽然上面的讨论是对金属型 SWNTs 而言的, 但对半导体型 SWNTs 则可确定最靠近 Fermi 能级的子能带。利用 (10) 及 (16) 式找出最小的 $|k_y|$ 值, 对应的 J_C (J_C') 按 J_C (J_C') $\pm 1/3$ 得整数 J_L , 即为导带中最低的 (价带中最高的) 子能带。将 $|k_y|$ 及 J_L 的值代入 (9) 式, 可得导带 (价带) 中最小 (最大) 能量值 E_{\min} (E_{\max})。如 SWNT (4, 2), 利用 (14) 式, 可得 $k_y = 0$, $J_L = 9$ 和 19, 导带中 $E_{\min} = 1.06 \text{ eV}$, 价带中 $E_{\max} = -1.06 \text{ eV}$ 。

3 磁场中手性 SWNTs 的能隙

在均匀磁场 B 平行管轴, 且不计入 B -自旋相

互作用时, 由 (5) 式可得

$$k_x = \frac{2\pi(J + \Phi/\Phi_0)}{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

代入 (9) 式, 即得 SWNTs 在磁场中电子结构随 Φ 变化的规律 $E(J, k_y, \Phi)$ 。手性 SWNTs 的能隙定义为 $E_g(\Phi) = 2\min\{|E(J, k_y, \Phi)|\}$, 当 $m, |n|$ 值足够大 (即管口半径 R 较大) 时, 一般可认为

$\frac{\sqrt{3} a \sin\theta}{2R}$ 及 $\frac{a \cos\theta}{2R}$ 很小, 故我们推出金属型 SWNTs 随 Φ 变化的能隙 $E_g(\Phi)$ 为:

$$E_g(\Phi) = \begin{cases} \beta \frac{\Phi}{\Phi_0} & (0 \leq \Phi \leq \frac{\Phi_0}{2}) \\ \beta \left| 1 - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right| & (\frac{\Phi_0}{2} \leq \Phi \leq \Phi_0) \end{cases} \quad (17)$$

半导体型 SWNTs 随 Φ 变化的能隙 $E_g(\Phi)$ 为

$$E_g(\Phi) = \begin{cases} \beta \left| \frac{1}{3} - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right| & (0 \leq \Phi \leq \frac{\Phi_0}{2}) \\ \beta \left| \frac{2}{3} - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right| & (\frac{\Phi_0}{2} \leq \Phi \leq \Phi_0) \end{cases} \quad (18)$$

其中, $\beta = \sqrt{3} \gamma_0 a \cos\theta / R$, 显然 R 越大, 能隙越小, 并与 $\cos\theta$ 有关, 这正是手性效应对磁场中 SWNTs 电子结构的影响。当 SWNTs 为锯齿管 ($m, 0$) 时, 则 $\beta = \sqrt{3} a \gamma_0 / R$ 。从 (17) 及 (18) 式可见, 手性 SWNTs 在磁场中呈现以 Φ_0 为周期随 Φ 变化发生金属-半导体连续转变现象, 在 Φ_i 处为金属, 金属型 SWNTs 的 $\Phi_i = i\Phi_0$, 半导体型 SWNTs 的 $\Phi_i = (i \pm 1/3)\Phi_0$ (i 为整数)。

利用(10)(16)式也可确定磁场诱导的与 Fermi 能级相交的子能带 J_a , 在(10)(16)式中选择较小的 $|k_y|$ 来确定对应的 $J_c(J_c')$ 。对金属型 SWNTs, $J_{a1} = J_c(J_c')$ 和 $J_{a2} = J_c(J_c') - 1$, 对半导体型的 SWNTs, $J_{a1} = J_{c1}(J_{c1}') - 1/3$ 和 $J_{a2} = J_{c2}(J_{c2}') - 2/3$ 。

上面讨论的是均匀磁场 \vec{B} 平行管轴的情况,若 \vec{B} 与管轴方向成任意角 α 时,金属-半导体转变可作如下讨论。

均匀磁场的矢势为 $\vec{A} = \vec{B} \times \vec{B}/2$, 设 A-B 效应对 SWNTs 中 π 电子产生的相移由沿碳管圆周的 A_{\perp} 决定, $A_{\perp} = BR \cos \alpha / 2$, 所以(4)式修改为

$$\Psi' = \Psi \exp(i \frac{\Phi'}{\Phi_0} \Theta \cos \alpha) \quad (19)$$

此处, $\Phi' = \pi R^2 B$, 不难得出, 此时金属-半导体转变的周期(随 Φ' 变化的周期)为 \vec{B} 平行管轴的 $1/\cos \alpha$ 倍。 α 越大, 周期越长, 即 α 越大, A-B 效应对 SWNTs 的金属-半导体转变的效果越不明显。这与 Lu 利用数值计算方法得出的能隙随磁场大小及方向变化的规律相一致^[17]。

4 结果与讨论

本文讨论了手性 SWNTs 的电子结构特点, 提出了确定金属型 SWNTs 的能带与 Fermi 能级相交点的 $|k_y|$ 值以及相应子带 J_c 的方法。此方法也适用于确定半导体型 SWNTs 的最靠近 Fermi 能级的子能带 J_L 以及磁场诱导的与能级相交的子能带 J_a , 这些子能带的确定是十分重要的。磁场中存在金属-半导体的连续转变, 但转变的条件是管半径 R 足够大。否则只能是能隙变化的半导体之间的转变。当然上述结论是建立在二维完整纯碳石墨平面的基础之上的, 事实上, 当石墨平面卷绕形成准一维管状分子时, 它的电子特性还受到以下几种因素的影响: (1) 表面弯曲导致不同方向上的 C-C 键长伸缩不等; Kekulé 结构的形成降低了体系的对称性, 使单胞相对石墨时的增大; Peierls 形变产生 Peierls 相变。(2) 表面弯曲导致的 σ 键与 π 键混合效应, 以致在 Fermi 能级处开一能隙。(3) 拓扑缺陷及内在无序性。(4) 掺杂效应及随机势的存在。研究表明, C-C 键长度差异一般很小, 可忽略^[18], 当温度足够高时(如室温)的热效应足以抑制 Peierls 相变^[21]。对小直径的 SWNTs, σ 与 π 键的混合效应较明显, 但随 R 的增大, 其影响逐渐消失^[16]。拓扑缺陷及内在无序性对电子结构的影响是相当复杂的问题, 有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56
- [2] Mintmire J W, Dunlap B I, White C T. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**: 631
- [3] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**: 1579
- [4] Mintmire J W, White C T. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**: 2506
- [5] Stling D, Tománek D, Rosen A. *Phys. Rev.*, 1997, **B55**: 13980
- [6] Rochefort A, Avouris P, Lesage F, et al. *Phys. Rev.*, 1999, **B60**: 13824
- [7] Ago H, Shaffer M S P, Ginqer D S, et al. *Phys. Rev.*, 2000, **B61**: 2286
- [8] Know Y K, Tománek D. *Phys. Rev.*, 1998, **B58**: R16001
- [9] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 2204
- [10] Roche S, Saito R. *Phys. Rev.*, 1999, **B59**: 5242
- [11] Byers N, Yang C N. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **46**: 7
- [12] Painter G S, Ellis D E. *Phys. Rev.*, 1970, **B1**: 4747

- [13] Jishi R A , Dresselhaus M S , Dresselhaus G. *Phys. Rev.* , 1993 , **B47** : 16671
- [14] Saito R , Dresselhaus G , Dresslhaus M S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes* , Imperial College Press , London , 1998 : 45
- [15] Wallace P R. *Phys. Rev.* , 1947 , **71** : 622
- [16] Saito R , Fujita M , Dresselhaus G , *et al.* . *Phys. Rev.* , 1992 , **B46** : 1804
- [17] Liu J P. *Phys. Rev. Lett.* , 1995 , **74** : 1123
- [18] Yi J Y , Bernholc J. *Phys. Rev.* , 1993 , **B47** : 1708

Energy Band Properties of the Chiral Carbon Nanotubes^{*}

Zhang Zhenhua^{a, b, **} , Peng Jingcui^a , Chen Xiaohua^a , Zhang Hua^b

(*a.* Department of Applied Physics , Hunan University , Changsha 410082)

(*b.* Department of Information and Calculation Science ,
Changsha Communications College , Changsha 410076)

Abstract The principal properties of electronic energy band structure for the chiral single – walled carbon nanotube (SWNTs) were investigated. Methods to decide the subband index crossing or approaching the Fermi level and decided the related wave vector k_y are developed. Starting from the A – B effect , the conditions of metal – semiconductor transition continuously for the chiral SWNTs under inducing by the magnetic field are deduced and the general change pattern of energy gap is discussed in detail.

Key word Chiral carbon nanotube , Electronic structure , Energy gap

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59972031).

** To whom correspondence should be addressed.