

研究快讯

开口悬挂端对单壁碳纳米管电子输运特性的影响^{*}

陈 钦¹⁾ 李统藏¹⁾ 石勤伟²⁾ 王晓平^{1) 2)}

¹⁾ 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

²⁾ 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(2005 年 3 月 29 日收到, 2005 年 5 月 27 日收到修改稿)

采用紧束缚模型研究了悬挂端对单壁碳纳米管电子输运特性的影响. 结果表明: 有限长悬挂端开口碳纳米管的电导在费米能级附近作周期性振荡. 椅型(armchair)碳纳米管的振荡同时具有快、慢两个准周期, 而锯齿型(zigzag)碳纳米管的振荡仅有一个周期. 碳纳米管电导在费米能级附近的振荡周期随着悬挂端的生长而减小. 研究还发现: 有限长悬挂端开口碳纳米管的平均电导随探针与碳纳米管间耦合强度的增加而增大, 其大小约为无限长悬挂端开口碳纳米管平均电导的两倍.

关键词: 输运特性, 碳纳米管, 紧束缚模型

PACC: 7125X, 7280R, 7335

1. 引 言

碳纳米管自 1991 年被 Iijima 发现以来, 就因其独特的力学、电学性能而备受关注^[1-3], 并有望应用于纳尺度电子器件^[4,5]、自旋器件^[6,7]、量子计算^[8]、存储器^[9]、传感器、显示器和微纳机电系统等领域^[10,11]. 因此探索碳纳米管的各种物理特性已成为物理学的研究热点之一.

我们知道, 碳纳米管的手性、结构、掺杂等都可以对其电子输运性能产生很大影响. 此外, 碳纳米管的形变(如扭曲或局部弯曲)及封闭端的拓扑结构也会导致碳纳米管在费米能级附近的电子输运特性呈现明显的变化^[12,13]. 各种碳纳米管还可以形成不同的组合结构(如 Y 型^[14]和 T 型^[15]), 其电子输运更呈现出一些特殊的行为, 从而使构成的器件具有某些特定的物理功能.

对碳纳米管的电子输运特性进行研究时, 外界探测电极的接触方式、接触位置等也会对碳纳米管的输运特性造成影响^[16]. 在实验中, 有时会有一段碳纳米管位于探测电极之外(在本文中称为悬挂

端). 通常认为这一悬挂端不承载电流, 因此对电子输运特性不会造成影响, 即使在某些理论工作中, 人们也常设悬挂端为零或无限长^[16,17]. 但是由于介观体系电导的非局域性^[18], 这些处理方法可能造成比较明显的误差, 因此本文将着重考察悬挂端长度对单壁碳纳米管导电特性的影响. 我们的研究发现: 与无限长悬挂端单壁碳纳米管不同, 有限长度悬挂端开口单壁碳纳米管的电导在费米能级附近呈现明显的周期性振荡, 其平均电导大约是无限长悬挂端开口单壁碳纳米管平均电导的两倍. 研究结果表明: 悬挂端对碳纳米管电导特性的影响不可忽略, 应加以考虑.

2. 计算模型及方法

我们采用基于碳原子 sp^2 轨道杂化的 π 电子紧束缚近似(TBA), 结合朗道公式和格林函数方法^[19,20], 研究悬挂端对开口单壁碳纳米管导电特性的影响. 研究体系的模型如图 1 所示: 置于绝缘衬底上的单壁碳纳米管左端与电极理想耦合, 可视为一半无限长碳纳米管^[21,22], 中部与一探针(例如扫描隧

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10274076, 90406009)和中国科学院知识创新工程重大项目(批准号: KJCX1-SW-07)资助的课题.

[†] E-mail: xpwang@ustc.edu.cn

道显微镜探针)实现单原子接触,右端为开口悬挂端。 L 表示探针与悬挂端边缘的距离,其单位为单壁碳纳米管的原子环间距。不同构型的碳纳米管的平均原子环间距不同,椅型(armchair)为0.213 nm,锯齿型(zigzag)为0.123 nm。此外,锯齿型碳纳米管含有两种不等价的碳原子^[21],在图1中分别用A和B标记,它们构成了两套子晶格。在理想的无限长单壁碳纳米管中,这两套子晶格是对称的。在本文中,只研究探针与A类原子接触的情况。

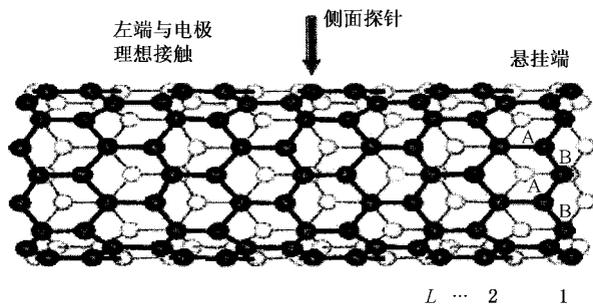


图1 模型示意图

图1中左端电极与侧面探针之间碳纳米管的电导为^[23]

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E) = G_0 T(E), \quad (1)$$

式中, $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ 为单位量子电导, $T(E)$ 为体系的电子传输系数, E 为电子能量。 $T(E)$ 可由下式计算:

$$T(E) = T(\Gamma_1 G_c \Gamma_{\text{side}} G_c^+). \quad (2)$$

这里, Γ_1 、 Γ_{side} 分别为单壁碳纳米管与左侧电极、单壁碳纳米管与侧面探针的耦合矩阵。 G_c 为体系的推迟格林函数,可表示为

$$G_c = (EI - H_c - \Sigma_l - \Sigma_{\text{side}})^{-1}$$

其中 E 为电子能量, I 为单位矩阵, H_c 为有限长单壁碳纳米管的哈密顿量, Σ_l 为左侧电极的自能矩阵, Σ_{side} 为侧面探针的自能矩阵。设侧面探针自能矩阵的表达式为^[24-25]

$$(\Sigma_{\text{side}})_{ij} = -i\Delta, \quad (3)$$

式中 Δ 是描述探针与碳纳米管间耦合强度的常数。计算中取碳原子pp π 轨道的电子跃迁系数 $V_{\text{pp}\pi} = -2.66$ eV。根据TBA模型,

$$H_c = V_{\text{pp}\pi} \sum_{\langle i,j \rangle} (a_i^+ a_j + \text{H.C.}),$$

其中 a_i^+ 、 a_j 分别为电子的产生和湮没算符(i, j)表示对最邻近原子求和。

3. 结果及讨论

本文分别对(5,5)和(9,0)两种单壁碳纳米管进行了研究,得到了具有悬挂端的开口单壁碳纳米管的电导 G 随电子能量 E 的变化曲线,如图2所示。

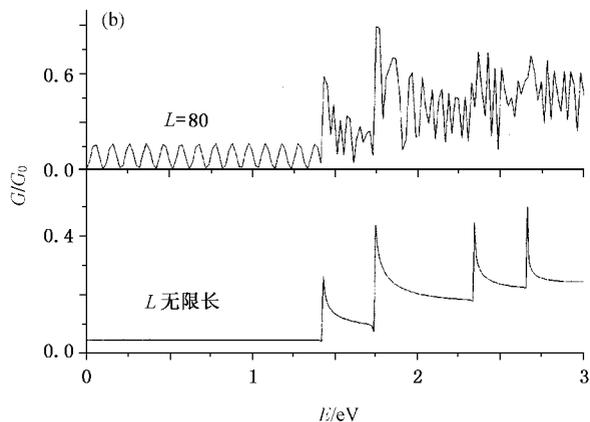
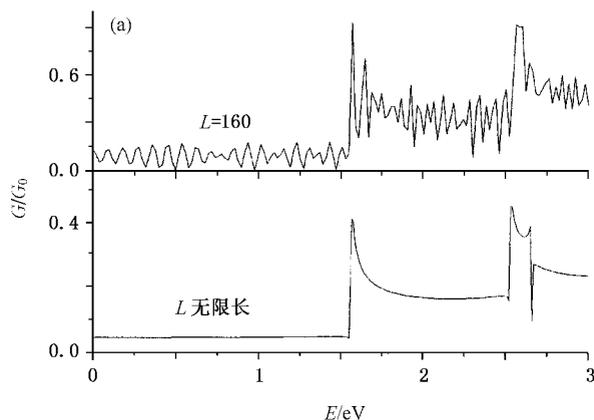


图2 含有限长与无限长悬挂端的开口单壁碳纳米管的电导随能量的变化($\Delta = 0.2V_{\text{pp}\pi}$) (a)为(5,5)型单壁碳纳米管 (b)为(9,0)型单壁碳纳米管

从图2可以看出,无限长悬挂端与有限长悬挂端开口单壁碳纳米管的 $G-E$ 曲线明显不同。前者的电导 G 在费米能级附近与电子能量 E 无关,而后者的电导 G 则随能量呈周期性变化。这种有限长悬挂端开口单壁碳纳米管电导的周期性变化主要源于电子的波动性^[26],可定性归结为由悬挂端反射的电子波与入射电子波发生干涉形成驻波而引起。当电子能量(或电子的德布罗意波长)改变时,与探针接触的碳原子将周期性地处于驻波的波腹和波节处,从而使电导发生周期性变化。

从图 2 还可以看出 (5,5) 单壁碳纳米管的 $G-E$ 曲线在费米能级附近 (± 1.5 eV 范围内) 存在快、慢两种准周期, 而 (9,0) 单壁碳纳米管的 $G-E$ 曲线在费米能级附近则只存在一个快周期, 这一现象同两端和电极接触 (悬挂端为零) 的碳纳米管电导的一些实验观察和理论报道类似^[22,27]. 产生上述现象的原因可作出如下解释 (5,5) 椅型碳纳米管在费米面附近有两个子带对电导产生贡献, 因此能量色散关系中的非线性项将导致电导呈现慢周期振荡, 而快周期振荡则来源于线性项的贡献 (9,0) 锯齿型碳纳米管在费米面附近仅有一个子带, 因此电导变化只存在一个快周期^[22]. 在远离费米能级的区间内 ($|E| >$

1.5 eV), 有多个子带陆续参与对电导的贡献, 子带间的量子干涉效应使 $G-E$ 曲线呈现复杂的振荡结构.

有限长悬挂端开口单壁碳纳米管中悬挂端的长度对碳纳米管电导有明显的影 响, 如图 3 所示. 碳纳米管在费米面附近 $G-E$ 曲线的波动周期随着悬挂端长度 L 的增大而减小. 这也可以从电子相干叠加的角度来理解. 被悬挂端反射的电子波与入射电子波发生干涉形成驻波, 驻波波峰的位置由 $2L = m\lambda$ (m 为整数, λ 为电子波长) 决定. 在费米面附近, 可以看出驻波的数目与悬挂端长度 L 成正比, 因此随着悬挂端长度 L 的增加, 单位能量间隔内可观察到的电导振荡周期数增多.

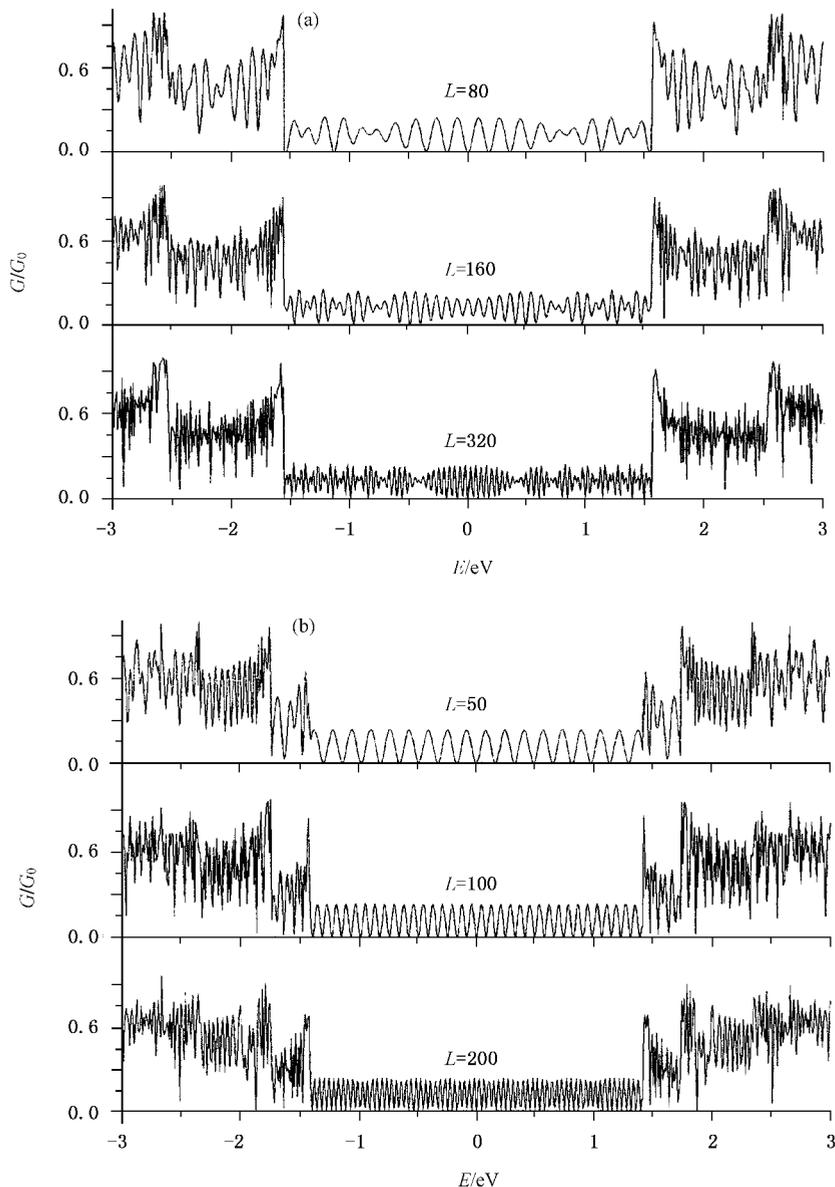


图 3 悬挂端长度对开口单壁碳纳米管电导的影响 ($\Delta = 0.3V_{pp}$) (a) 为 (5,5) 单壁碳纳米管, (b) 为 (9,0) 单壁碳纳米管

研究中还发现探针与碳纳米管的耦合强弱对体系的电导也有一定的影响. 图 4 显示了悬挂端长度 $L = 50$ 时 (5, 5) 和 (9, 0) 的开口单壁碳纳米管的平均电导 (费米能级附近电导对能量求平均) 随探针原子与碳原子间耦合强度 Δ 的变化.

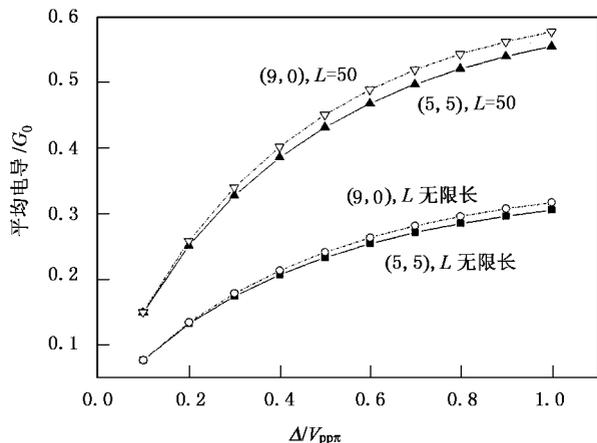


图 4 探针原子与碳纳米管耦合强度 Δ 对碳纳米管平均电导的影响. 实心点 (5, 5) 型碳纳米管, 空心点 (9, 0) 型碳纳米管

由图 4 可见, 碳纳米管电导随着与探针耦合强度的增强而增大, 但增大趋势减缓. 这是由于随着探针原子与碳纳米管耦合的增强, 在同等条件下电子波将会有更大的概率流入探针电极, 表现为碳纳米管电导的增加. 这一结果可以用来解释碳纳米管导电性的实验测量中呈现出的数据分散性, 因为在实际测量中不能保证耦合强度完全一致. 此外, 图 4 还显示了在同等耦合条件下, 具有悬挂端的开口单壁

碳纳米管的平均电导大约是无有限长悬挂端开口单壁碳纳米管的两倍. 这可归结为电子波在单壁碳纳米管中的传输遇到悬挂端时发生反射, 且没有电子波逃逸出碳纳米管, 反射波在探针处与入射电子波发生相干, 使电导增加一倍. 而无限长的悬挂端将把电子波传播到无穷远处, 使最终进入探针的电子波减少.

本文的研究结果表明, 在测量碳纳米管的电导时, 悬挂端的影响是不可忽略的. 事实上, 具有有限长和无限长悬挂端的开口单壁碳纳米管电导的测量差异主要取决于端口对电子反射能力的强弱. 因此, 本文中提出的模型可以构成具有高灵敏性的单分子探测原理型器件. 该探测器中, 悬挂端口就是器件的探头, 当悬挂端口吸附一个分子时, 悬挂端口对电子的反射能力将发生变化, 从而在 $G-E$ 曲线上呈现出不同的振荡特征, 据此可实现对吸附分子的检测甚至鉴别.

4. 结 论

本文采用 TBA 对含悬挂端的开口单壁碳纳米管的导电特性进行了研究. 发现含有限长悬挂端的开口单壁碳纳米管的电导在费米能级附近做周期性振荡, 且椅型单壁碳纳米管的振荡同时具有快、慢两个准周期, 而锯齿型单壁碳纳米管的振荡仅有一个周期. 电导在费米能级附近的振荡周期将随着悬挂端长度的增加而减小. 此外, 含有限长悬挂端开口单壁碳纳米管的平均电导大约是含无限长悬挂端开口单壁碳纳米管的两倍.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press) p59-207
- [3] Zhang Z X, Hou S M, Zhao X Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 434 (in Chinese) [张兆祥、侯士敏、赵兴钰等 2002 物理学报 **51** 434]
- [4] Marcus F, Chen J, Tersoff J *et al* 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 076803
- [5] Mayer A, Miskovsky N M, Cutler P H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 195416
- [6] Yang C K, Zhao J J, Lu J P 2004 *Nano Lett.* **4** 561
- [7] Li T C, Liu Z J, Wang K Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2912 (in Chinese) [李统藏、刘之景、王克逸 2003 物理学报 **52** 2912]
- [8] Bena C, Smith V, Balents *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 037901
- [9] Sun J P, Wang T H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2096 (in Chinese) [孙劲鹏、王太宏 2002 物理学报 **51** 2096]
- [10] Ray H B, Anvar A Z, Walt A H 2002 *Science* **297** 787
- [11] Wu J, Ji Z, Brian L *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **69** 153406
- [12] Wei F, Dong J M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 233407
- [13] Li J, Zhou G, Yang L *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **71** 073409
- [14] Andriotis A N, Menon M, Srivastava D *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165416
- [15] Menon M, Andriotis A N, Srivastava D *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 145501
- [16] Palacios J J, Pérez-Jiménez A J, Louis E *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 106801
- [17] Anantram M P 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2055
- [18] Orellana P A, Domínguez-Adame F, Gómez I *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **67** 08532

- [19] Zhang J T , Shi Q W , Yang J L 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 7733
- [20] Zhang Z H , Pen J C , Chen X H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1150 (in Chinese) [张振华、彭景翠、陈小华等 2001 *物理学报* **50** 1150]
- [21] Ren W , Wang J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 033306
- [22] Jiang J , Dong J M , Xing D Y 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 056802
- [23] Imry Y , Landauer R 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** S306
- [24] Chibotaru L F , Compernelle S , Ceulemans A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125412
- [25] Tian W D , Datta S , Hong S *et al* 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2874
- [26] Webb R A , Washburn S 1988 *Phys. Today* **41** 46
- [27] Kong J , Yenilmez E , Tomblor T W *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 106801

Effects of open dangling end on the transport properties of single-wall carbon nanotubes^{*}

Chen Qin¹⁾ Li Tong-Cang¹⁾ Shi Qin-Wei²⁾ Wang Xiao-Ping^{1)†}

¹⁾*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

²⁾*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

(Received 29 March 2005 ; revised manuscript received 27 May 2005)

Abstract

The effects of the dangling end on the electronic transport properties of the single-wall carbon nanotubes (CNTs) have been investigated , based on the tight-binding model and Landau formula. It is found that the conductance oscillates periodically near the Fermi energy in the CNT with a finite-length open dangling end. Both slow and rapid oscillations occur in armchair CNTs , but only the rapid oscillation appears in zigzag ones. The period of the rapid oscillation decreases with increasing the length of the dangling end. Moreover , the mean conductance of the CNTs with finite-length open dangling end is about twice as that with infinite-length open dangling end. Some relevant application is also discussed.

Keywords : transport properties , carbon nanotube , tight-binding model

PACC : 7125X , 7280R , 7335

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10274076 , 90406009) and the Major Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJCX1-SW-07).

[†]E-mail : xpwang@ustc.edu.cn