

轴向磁场对碳纳米管电子性质的影响^{*}

张助华 郭万林[†] 郭宇锋

(南京航空航天大学纳米科学研究所, 南京 210016)

(2006 年 4 月 3 日收到, 2006 年 7 月 20 日收到修改稿)

用紧束缚法研究了单壁碳纳米管在轴向磁场下费米能级附近电子性质的变化规律. 研究发现, 能隙随轴向磁场变化的快慢及磁致能隙峰值都与碳纳米管直径有着紧密联系; 对于相同直径的碳纳米管, 金属性管的磁致能隙峰值最大. 具体计算了锯齿型碳纳米管费米能级附近电子态密度随轴向磁场的变化关系, 发现所有碳纳米管的电子态密度和能隙变化都体现出周期性. 磁场使得碳纳米管发生绝缘体-金属周期性相转变的根本原因是由于在磁场的作用下范霍夫奇异点出现分裂-移动-融合的周期性变化.

关键词: 磁场, 碳纳米管, 紧束缚法, 范霍夫奇异点

PACC: 6148, 7320A

1. 引 言

碳纳米管作为一种新型的一维分子材料^[1], 已经引起了广泛的研究, 它具有优异的电学、磁学、光学和场发射等性质^[2-7], 其中磁性是目前研究的一个热点. 不同手性的碳纳米管呈现出金属性或者半导体性质, 主要是由于处于费米能级处的电子结构依赖于碳纳米管的手性; 碳纳米管随着螺旋结构和半径的变化, 其导电性相应会出现金属-绝缘体的相转变^[8,9]. 碳纳米管费米能级附近的电子对磁场的反应十分敏感, 使得它具有巨磁电阻和大的逆磁性磁化系数等一系列优异的磁性^[10]. Ajiki 和 Ando^[11]首先较系统地研究了碳管在磁场下的行为, 发现在磁场平行于碳纳米管的轴向时展现 Aharonov-Bohm 效应, 而磁场垂直于碳纳米管轴向时出现量子化的朗道能级. Lu^[12]系统地研究了在不同磁场方向下, 碳纳米管的电子结构及磁化系数随手性的变化规律. Lee 等^[13]用实验测出了碳纳米管的导电性是沿其轴向所施加磁场的函数, 测量数据清楚地显示了碳纳米管费米能级处能隙的大小灵敏地随着磁场作周期性的改变. 费米能级附近奇特的电子结构影响着碳纳米管的输运性质. 此外, 碳纳米管磁致电阻周期性地摆动也需要磁场周期性地调节能

隙来解释. 所以, 有必要从理论上具体揭示磁场调节碳纳米管能隙的情况.

Saito 等^[14]利用紧束缚 (TB) 理论近似研究了磁场垂直于碳纳米管轴向的情况, 发现当磁场增加时, 因为不同 k_x (这里 x 表示碳纳米管圆周方向, k_x 表示沿圆周方向的波矢) 之间的磁性间带相互作用, 使得碳纳米管能带散布变得较紧密, 然而碳纳米管的能隙并不随之发生变化. Rakitin 等^[15]还研究了无定形碳纳米管的电子特性, 揭示了这些碳纳米管的能隙随直径减小的速度比常规碳纳米管要快很多. 日本科学家^[16]用具有高斯键或原子紊乱的 TB 模型研究了金属性和半导体性质的碳纳米管, 发现当紊乱强到一定值时价带和导带逐渐融合, 两种碳纳米管在费米能级处电子态密度都不为零, 变成了金属性的碳纳米管. White 等^[17]利用对称性操作和 TB 理论, 计算得到较大直径的半导体碳纳米管的能隙与半径有一个近似关系:

$$E_g = |V_0| (d/R),$$

其中, R 是碳纳米管的半径, V_0 是最近邻轨道的跃迁能量, d 是 C—C 键长. 本文运用 TB 电子模型较详细地研究了轴向磁场对碳纳米管能隙及费米能级附近电子态密度的影响, 得出了碳纳米管在磁场作用下金属-绝缘体的周期性相转变, 磁场导致范霍夫奇异点产生分裂-移动-融合, 这对碳纳米管的磁致

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10372044)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wlguo@nuaa.edu.cn

电阻、磁化系数和轨道磁矩等磁性质的深入研究将会有很大的帮助。

2. 能隙计算

一根碳纳米管通常由石墨层沿着矢径 $C_h = na_1 + ma_2$ 卷成, 这里 a_1, a_2 代表基矢量 $[n, m]$ 为一组整数, 用来标定碳纳米管的手性。我们利用 TB 模型得到碳纳米管的电子结构。在石墨层中, 仅考虑最近邻碳原子间的相互作用 $V_{pp\pi}$, 则石墨层的电子能谱可表示为^[18]

$$E(\mathbf{k}) = V_0 \left[3 + 2\cos[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] + 2\cos[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)] + 2\cos[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1)] \right]^{1/2}, \quad (1)$$

式中 $\mathbf{r}_i (i = 1, 2, 3)$ 是连接三个最近邻碳原子的矢径, $|\mathbf{r}_1| = |\mathbf{r}_2| = |\mathbf{r}_3| = d, d = 0.142 \text{ nm}$ 为 C—C 键长, $V_0 = |V_{pp\pi}| = 2.66 \text{ eV}$ 。波矢 \mathbf{k} 沿着 C_h 方向, 波矢满足周期边界条件

$$\mathbf{k} \cdot C_h = 2\pi q,$$

q 为整数, 而沿着 T (T 表示沿着碳纳米管轴向的平移矢量) 方向则由第一布里渊区来限定, 即

$$-\frac{\pi|T|}{3d} < \mathbf{k} \cdot T < \frac{\pi|T|}{3d}.$$

根据 Aharonov-Bohm 效应, 从不含矢势的薛定谔方程到含矢势 $A(\mathbf{r})$ 的薛定谔方程, 相应的电子波函数会出现一个 Dirac 因子^[19], 即为 $\exp(i\omega)$, 其中

$$\omega = (2\pi e/hc) \int_{\mathbf{r}} A(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}.$$

这里矢势 $A(\mathbf{r}) = \mathbf{H} \times \mathbf{r}/\chi$ (\mathbf{H} 为磁场强度矢量, \mathbf{r} 表示原子矢径)。再分别把矢径代入(1)式, 最终得到了碳纳米管在轴向磁场作用下的电子能谱

$$E(k_i) = |V_0| \left\{ 3 + 2\cos\left[\frac{\sqrt{3}nk_i a_0}{2C_h}\right] + \frac{\pi q(n+2m)}{C_h} + \frac{3d^2 H e(n+2m)}{4hc}\right\} + 2\cos\left[\frac{\sqrt{3}mk_i a_0}{2C_h} - \frac{\pi q(m+2n)}{C_h}\right] - \frac{3d^2 H e(m+2n)}{4hc} + 2\cos\left[\frac{\sqrt{3}(n+m)k_i a_0}{2C_h} - \frac{\pi q(n-m)}{C_h} - \frac{3d^2 H e(n-m)}{4hc}\right] \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

式中 k_i 是波矢 \mathbf{k} 沿着碳纳米管轴向的分量。

通过(2)式计算得到碳纳米管能隙 E_g 随轴向

磁场的变化曲线(图 1)。磁场对碳纳米管能隙的调节体现出十分奇特而又十分规则的变化^[12]。从图 1 可以看出, 在一个磁调制周期内, 碳纳米管发生金属-半导体-绝缘体相转变。从图 1 还可以看到, 绝缘体碳纳米管的磁致能隙峰值有两个, 它们一大一小地相间排列着。通过大量计算发现, 磁致能隙峰值 E_p 的变化与碳纳米管直径 D 成反比关系(见图 2), 对于所有手性碳纳米管, 随着直径的增大 E_p 都逐渐减小并趋近于零。对于直径相同而手性不同的碳纳米管, E_p 在 $n-m=3q$ 时最大, $n-m=3q-1$ 时最小。这是因为碳纳米管的六边形布里渊区相对碳纳米管管轴方向的位置不同, 使得量子化的波矢与费米点的距离不同。

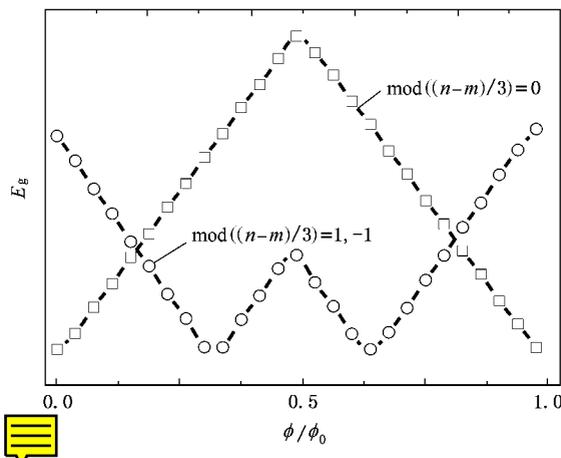


图 1 碳纳米管费米能级附近能隙 E_g 随轴向磁场的变化 $\phi = \pi R^2 H$ 表示穿过碳纳米管横截面的磁通量, $\phi_0 = hc/e$ 为磁通量子

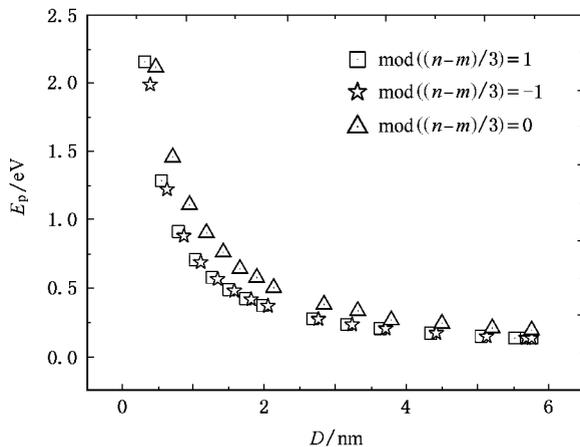


图 2 磁致能隙峰值 E_p 随碳纳米管直径的变化

3. 态密度

石墨层的价带与导带相汇于六边形布里渊区的顶点 K_1, K_2 即是费米点的位置, 具有波矢 k_F . 石墨卷成碳纳米管之后, 在碳纳米管费米能级附近的电子态密度可表示为^[20]

$$\rho(E) = \frac{4}{l} \sum_q \frac{2}{\sqrt{3} V_0 a} g(E, E_q),$$

$$g(E, E_q) = \begin{cases} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_q^2}} & (|E| > |E_q|), \\ 0 & (|E| < |E_q|), \end{cases} \quad (3)$$

$$|E_q| = \frac{\sqrt{3}}{2} V_0 a \Delta k_q^c,$$

式中, l 是一维布里渊区的长度, $a = \sqrt{3} d$ 表示石墨基矢量的长度, E_q 是第 q 个范霍夫奇异点的能量位

置 Δk_q^c 是第 q 条满足边界条件的波矢到费米波矢 k_F 的垂直距离. 在轴向磁场中 Δk_q^c 可表示为

$$\Delta k_q^c = \left| (k - k_F) \cdot \frac{C_h}{|C_h|} \right|$$

$$= \frac{2\pi}{3|C_h|} \left| 3\left(q \pm \frac{\phi}{\phi_0}\right) - n + m \right|. \quad (4)$$

将(4)式代入(3)式就可得到轴向磁场对碳纳米管费米能级附近电子态密度的影响. 为了验证上述理论的正确性, 我们还利用格林函数(对角元的格林函数具有有限的虚部, 正好反映了碳纳米管态密度的性质)^[21] 通过留数方法计算了磁场对碳纳米管相应态密度的影响(图3).

图3(a)(b)(c)是分别对应碳纳米管 $[14, 0]$, $[15, 0]$, $[16, 0]$ 费米能级附近电子态密度曲线随磁场的变化. 由图3可得到以下两点(1)磁场对碳纳米管能隙的调节主要是使范霍夫奇异点产生分裂并

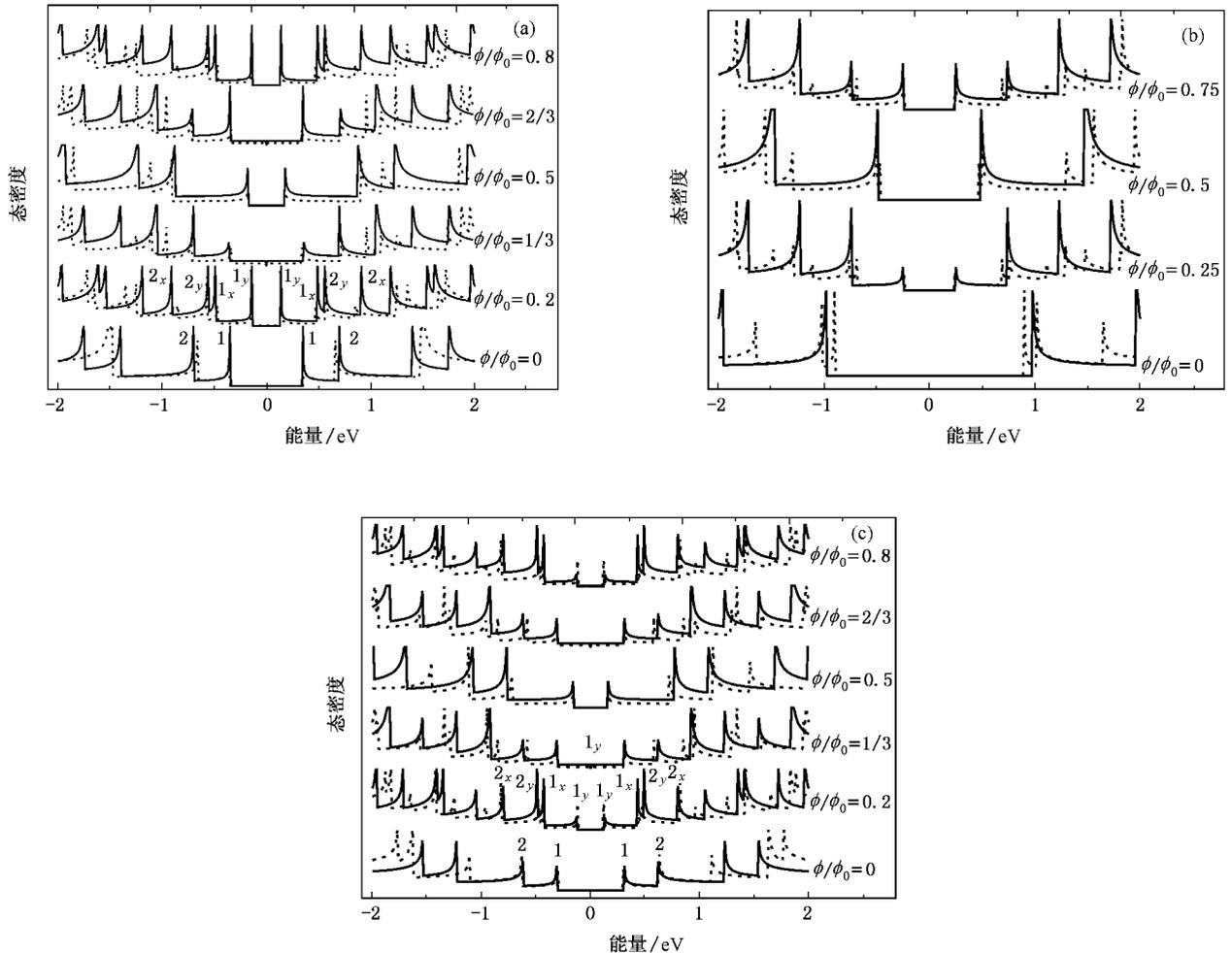


图3 碳纳米管费米能级附近态密度随轴向磁场的变化. 实线是由本文理论所得, 虚线由格林函数方法得到. 1, 2 分别表示第一、第二范霍夫奇异点的位置, 在磁场作用下分别分裂成 $1_x, 1_y$ 和 $2_x, 2_y$. (a)(b)(c) 分别对应碳纳米管 $[14, 0]$, $[15, 0]$, $[16, 0]$ 的情况.

使之移动.当 $n - m = 3q \pm 1$ 时,碳纳米管的范霍夫奇异点是二重简并的,在磁场的作用下各简并元向相反方向移动形成两个新的奇异点,即奇异点 1 分裂为 1_x 和 1_y ,奇异点 2 分裂为 2_x 和 2_y .在 $\phi/\phi_0 = 1/3$ 时,新的奇异点 1_y 逐渐融合,各奇异点又处于二重简并状态.随着磁场的增加,奇异点沿能量轴移动并反复地出现分裂-融合,这也是碳纳米管在磁场下出现绝缘体-金属这一周期性相转变的真正原因.在 $\phi/\phi_0 = 1/3, 0.5, 2/3, 1$ 时奇异点都是二重简并的,在 $\phi/\phi_0 = 1/3$ 时碳纳米管发生绝缘体-金属的相转变.当 $n - m = 3q$ 时,因为对称性,碳纳米管的范霍夫奇异点处于四重简并状态.在磁场的作用下范霍夫奇异点分裂为两个二重简并的奇异点,所以直到 $\phi/\phi_0 = 0.5$ 金属性纳米管才发生金属-绝缘体的相转变.这也解释了两相同直径的碳纳米管,为什么金属性管发生一次金属-绝缘体转变比非金属性管发生一次绝缘体-金属转变需要更大的磁场.(2) 在一个磁调制周期内,磁场对态密度的影响围绕 $\phi/\phi_0 = 0.5$ 对称.因为范霍夫奇异点的位置与碳纳米管的直径有直接的比例关系(见(4)式),所以碳纳米管的态密度图可以直接用来测定它的直径^[22].在磁场的作用下,范霍夫奇异点出现移动,可以考虑在已知碳纳米管手性的情况下通过测出奇异点的移动距离来间接测定磁场的大小.这或许是测定实验室里微弱磁场和强磁场的有效途径,测量范围可由碳纳米管直径的大小来调节.

目前在实验上已经可以通过扫描隧道显微镜来证实碳纳米管的电子态密度,共振拉曼光谱的光吸收峰强度可以确定范霍夫奇异点的位置.而对于态密度在磁场下的行为,磁光技术是一种验证途径.

4. 结果的定性检验

石墨层卷成碳纳米管,沿着碳纳米管的轴向具有连续的波矢 k_{\parallel} ,而沿碳纳米管圆周方向的波矢分量 k_{\perp} 满足周期性边界条件

$$\pi D k_{\perp} = 2\pi j \quad (j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (5)$$

式中 D 为碳纳米管的直径, k_{\perp} 变为一组离散值(对应于图 4 中的一组平行线).石墨层作为零能隙的半导体,它的价带与导带相汇于第一布里渊(二维的形状为一个六边形)的两个顶点(图 4(b)).卷成碳纳米管后,当没有满足(5)式的波矢通过该两顶点时,会得到一个波矢偏差 Δk_{\perp} ,此时碳纳米管的能隙可

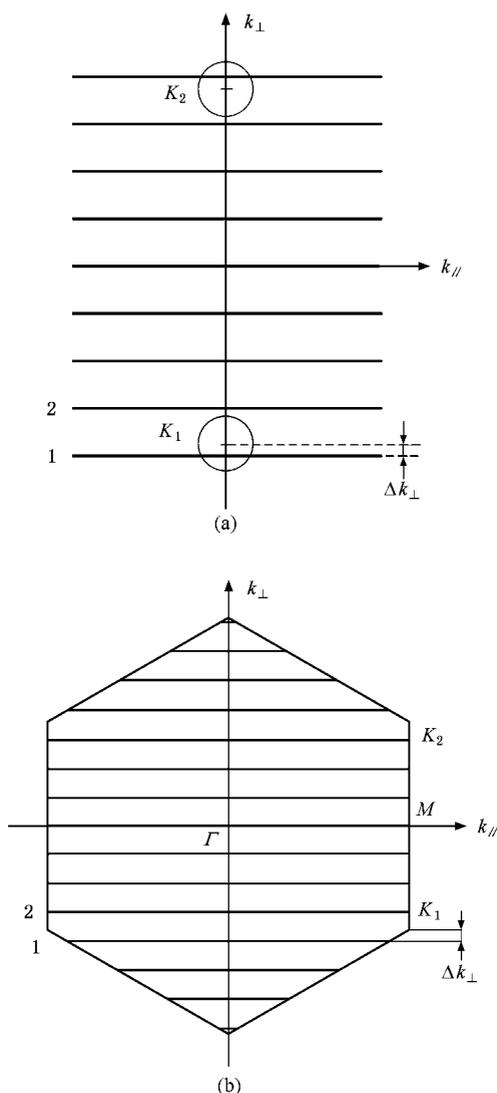


图 4 对于锯齿型管,沿垂直于管轴方向上的波矢 k_{\perp} 量子化后所得到的离散波矢 K_1, K_2 为布里渊区的顶点,1,2 标注了离费米点 K_1 最近的两条离散波矢线,1 到 K_1 的距离为 Δk_{\perp} ,M 是六边形的中点.(a) 在费米点 K_1, K_2 附近的电子状态 (b) 六边形中心布里渊区和相应离散波矢线的相对分布

表示为

$$E_g = \hbar V_F \Delta k_{\perp},$$

其中 V_F 是电子的费米速度.处于费米能级附近的电子,其运动可看作是电子绕碳纳米管作圆周运动,它们具有一个轨道磁矩 μ_{orb} (比其自旋磁矩大若干个数量级), $\mu_{\text{orb}} = DeV_F/4^{[23]}$ (在此忽略了自旋磁矩)在磁场的作用下会引起碳纳米管费米能级附近的能隙产生改变(在此考虑的是磁场方向与碳纳米管轴向平行的情况)

$$\Delta E_g = -\mu_{\text{orb}} \cdot \mathbf{B} = -\mu_{\text{orb}} B.$$

因此能隙与磁场的关系可表示为

$$E_g = E_g^0 \pm \mu_{\text{orb}} B,$$

其中 E_g^0 是碳纳米管的初始固有能隙^[22]. 由能隙的两种表述可得到

$$\frac{\partial \Delta k_{\perp}(B)}{\partial B} = \pm \frac{e}{4\hbar} D.$$

这表明碳纳米管直径直接影响了波矢随磁场变化的速度,也反映了能隙随磁场变化的快慢是由碳纳米管直径的大小决定的.

下面我们具体举例讨论在倒空间里磁场与能隙的关系. 石墨正格子的基矢大小为

$$a = \sqrt{3}d,$$

在倒空间中相应的倒格子基矢大小为^[24]

$$b = \frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}d}.$$

以锯齿型管 $[n_1, 0]$ 为例,可以推出在倒空间中 K_1, K_2 间的距离为 $8n_1/3D$,从它们的中点 M 开始记 $j = 0$,可得到

$$\Delta k_{\perp} = \frac{\chi(2n_1/3) - |j|}{D}. \quad (6)$$

只有当 $n_1 = 3q$ 的时候,满足(5)式的波矢才会经过 K_1, K_2 两点,使得 $\Delta k_{\perp} = 0$,所以这类管子为金属性管.其他锯齿型管则产生具有一定大小的 Δk_{\perp} ,随着直径 D 的增大 Δk_{\perp} 减小,当 $D \rightarrow \infty$ 时 $\Delta k_{\perp} \rightarrow 0$,碳纳米管接近于零能隙的石墨层.磁场的作用使得量子化的波矢产生移动,因为碳纳米管原胞形状不变, K_1, K_2 两点保持静止,导致 Δk_{\perp} 的大小发生变

化.当一条允许的量子化波矢线 1 经过 K_1 点时, $\Delta k_{\perp} = 0$,此时碳纳米管能隙为零,磁场增大时,使得线 1 继续移动而离开 K_1 点,紧接着下一根线 2 向 K_1 点靠近,此时 $\Delta k_{\perp} \neq 0$,碳纳米管为半导体,当线 2 经过 K_1 点时碳纳米管又变为金属性,随着磁场的增大不断出现这样的循环.所以能隙随磁场变化具有周期性,而且碳纳米管直径越大, Δk_{\perp} 越小,导致周期越小.

5. 结 论

本文采用 TB 电子模型探讨了碳纳米管费米能级附近电子性质随轴向磁场的变化规律,所有碳纳米管费米能级处能隙随外加磁场的变化都体现出严格的周期性.研究了碳纳米管磁致能隙峰值随直径的变化关系,得到了能隙峰值与直径成反比关系,对于相同直径的碳纳米管金属性管的能隙峰值最大.还从理论上计算了锯齿型管费米能级附近电子态密度在轴向磁场作用下的变化规律,发现磁场使范霍夫奇异点发生分裂-移动-融合的周期性变化现象,这也是碳纳米管在磁场作用下出现绝缘体-金属转变的机理所在.碳纳米管因其优异的电子结构特性和对外磁场的奇异响应特性,使得它在微纳电子器件中有广阔的应用前景,如可以根据它对磁场的敏感性来制造各种传感器,甚至可以根据磁场引起导电性的改变来产生超导体.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Guo W L, Guo Y F 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 115501
- [3] Makarova T L 2004 *Semi-Conductors* **38** 615
- [4] Wan X G, Dong J M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 6756
- [5] Tang N S, Yan X H, Ding J W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 333 (in Chinese) [唐娜斯、颜晓红、丁建文 2005 物理学报 **54** 333]
- [6] Zhang Z H, Peng J C, Chen X H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1150 (in Chinese) [张振华、彭景翠、陈小华 2001 物理学报 **50** 1150]
- [7] Hu H F, Li Y B, Zhou W Y *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 531
- [8] Mintmire J W, Dunlap B I, White C T 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 631
- [9] Song S N, Wang X K, Chang R P H *et al* 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 697
- [10] Tsui F, Jin L, Zhou O 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1452
- [11] Ajiki H, Ando T 1993 *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 1255
- [12] Lu J P 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 1123
- [13] Lee J O, Kim J J, Kim J R *et al* 2000 *Solid State Commun.* **115** 467
- [14] Satio R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14698
- [15] Rakitin A, Papadopoulos C, Xu J M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5793
- [16] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579
- [17] White C T, Robertson D H, Mintmire J W 1993 *Phys. Rev. B* **47** 5485
- [18] Wallace P R 1947 *Phys. Rev.* **71** 622
- [19] Aharonov Y, Bohm D 1959 *Phys. Rev.* **115** 485
- [20] Mintmire J W, White C T 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 2506
- [21] Heyd R, Charlier A, McRae E 1997 *Phys. Rev. B* **55** 6820
- [22] White C T, Mintmire J W 1998 *Nature* **394** 29
- [23] Minot E D, Yaish Y, Sazonova V *et al* 2004 *Nature* **428** 536
- [24] Chu S L 1979 *Physics of Atom* (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [褚圣麟 1979 原子物理学(北京:高等教育出版社)]

The effects of axial magnetic field on electronic properties of carbon nanotubes *

Zhang Zhu-Hua Guo Wan-Lin[†] Guo Yu-Feng

(*Institute of Nano Science , Nanjing University of Aeronautics and Astronautics , Nanjing 210016 , China*)

(Received 3 April 2006 ; revised manuscript received 20 July 2006)

Abstract

The effects of the external magnetic field on the energy gap of carbon nanotubes were investigated by using the tight-bonding method. It was found that , under the applied magnetic field , the peak of energy gap induced by magnetic field and the slope of energy gap versus magnetic field depend on their diameters tightly ; when tubes with the same diameters are used , the metal type tubes have the highest energy gap peak . Furthermore , under the magnetic field , the density of states of carbon nanotubes near the Fermi level are also calculated , showing that the Van Hove singularities will exhibit a periodic phenomenon of splitting , moving and merging . Our calculations meet the results from Green 's function method , so they are reasonable .

Keywords : magnetic field , carbon nanotubes , tight-bonding method , Van Hove singularities

PACC : 6148 , 7320A

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10372044).

[†] Corresponding author. E-mail : wlguo@nuaa.edu.cn