

Kondo 效应对磁杂质碳纳米管电输运特性的影响*

李振武†

(菏泽学院蒋震机电工程学院, 菏泽 274015)

(2012年8月12日收到; 2013年1月7日收到修改稿)

从碳纳米管中 Kondo 效应的影响出发, 在有限温度下采用 Anderson 模型表征碳纳米管/磁杂质系统, 利用 Landauer 公式对磁杂质碳纳米管的电导和热电势进行研究, 得出和实验结果一致结论.

关键词: Kondo 效应, 碳纳米管, 电输运特性

PACS: 61.48.De, 78.67.Sc, 72.40.+w, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.62.096101

1 引言

碳纳米管作为一种新兴的纳米材料, 有着特殊的结构和奇特的物化性能. 碳纳米管自 1991 年被发现以来短短二十余载, 在新型复合材料、纳米半导体材料、催化剂载体、生物工程、分子吸收剂、近场发射材料等众多领域以及在氢燃料存储、传感器、电磁屏蔽、超级电容、特殊吸附、超强纤维、固相萃取剂等材料方面研究都取得了重大进展, 并具有十分广阔的应用前景^[1-7]. 尤其碳纳米管具有独特的电学特性, 通过掺入杂质或引入缺陷可以改变碳纳米管的性质^[8], 从而对碳纳米管中电子的输运特性产生影响. 通过对单壁碳纳米管热电势 (TEP) 的实验测量, 可以发现由 Kondo 效应所产生的热电势^[9]随温度发生变化, 形成一个先升后降的曲线. 同时, 利用扫描隧道显微镜 (STM) 对低温下金属型碳纳米管表面铁磁性钴团簇谱线进行分析, 发现钴团簇位置附近的 Kondo 共振^[10]现象.

通常 Kondo 杂质是指非磁性金属基体材料中的磁性杂质, 理论和实验很早就有对 Kondo 杂质的研究. 基体金属的物理性质如电导、热电势、比热等出现一系列反常行为的现象称为 Kondo 效应^[11]. 近来, 在介观系统, 如量子点和碳纳米管^[12-15]中通过控制量子点区域的电子数目, Kondo 效应表现出不同的输运性质. 把磁性杂质掺入碳纳米管, 形

成一个一维的 Kondo 系统, 对该系统的研究意义重大, Costa 等对电子自旋发生纠缠的方法^[16,17]具有专门的研究.

在 Fiete 等大量研究的基础上^[18], 采用微扰理论, Wei 等对磁杂质碳纳米管系统的态密度做了深入研究, 取得与实验一致的结论^[19,20]. 而 Kondo 效应对磁杂质碳纳米管电输运特性的影响, 迄今尚未见报道. 本文在有限温度下, 从单壁 Armchair 型碳纳米管 Kondo 效应的影响出发, 采用 Anderson 模型, 利用 Landauer 公式, 研究碳纳米管/磁杂质系统的电导和热电势.

2 计算模型和方法

磁杂质碳纳米管系统可看成是多个单独作用磁杂质的线性叠加模型. 为了便于问题的研究, 把系统视为一段很长的磁性掺杂的 (10, 10) Armchair 型碳纳米管系统, 其两端采用半无限长的碳纳米管作为连接导线的理想两端器件如图 1 所示. 因此可采用单轨道的 Anderson 模型进行研究^[21], 整个系统的哈密顿为

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k C_{k,\sigma}^+ C_{k,\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_d C_{d,\sigma}^+ C_{d,\sigma} + \sum_{k,\sigma} (V_k C_{k,\sigma}^+ C_{d,\sigma} + V_k^* C_{d,\sigma}^+ C_{k,\sigma}) + U_{n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow}}, \quad (1)$$

式中第一项表征紧束缚模型下碳纳米管中能量为

* 山东省自然科学基金 (批准号: Y2008A16) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: sdhzyzlw@sina.com

ϵ_k 的传导电子, $C_{k,\sigma}^+$ 和 $C_{k,\sigma}$ 分别是自旋为 σ , 波矢为 k 的布洛赫态的产生和湮没算符; 第二项表征能量为 ϵ_d 磁性杂质的局域 d 轨道, $c_{d,\sigma}^+$ 和 $c_{d,\sigma}$ 分别相应于此态的产生和湮没算符; 第三项表征碳纳米管中局域磁性杂质 d 电子和传导电子波函数的重叠, V_k 是杂化矩阵元, 矩阵元中杂化系数和传导电子与磁性电子的杂化强度 V 有关; 第四项 U 表征局域态上的电子库仑作用, $n_{d,\sigma} = c_{d,\sigma}^+ c_{d,\sigma}$.

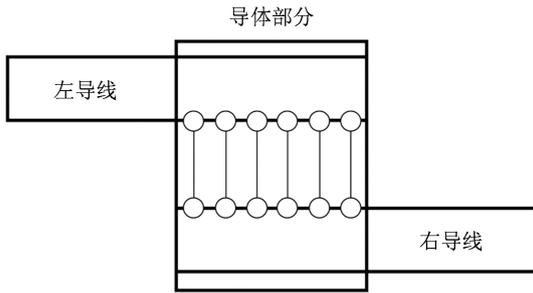


图1 碳纳米管/磁杂质系统结构示意图

采用基于运动方程方法 (EOM), 对 Anderson 模型的哈密顿量进行处理, 得到格林函数

$$G_s(\epsilon) = G_s^0(\epsilon) + G_s^0(\epsilon) \left(\sum_k V_k G_d(\epsilon) V_k^* \right) G_s^0(\epsilon), \quad (2)$$

式中

$$G_d(\epsilon) = \left(\epsilon - \epsilon_d - \sum_k V_k \frac{1}{\epsilon - \epsilon_k} V_k^* - \sum_d \right)^{-1}.$$

格林函数方法是运用量子场论的微扰技术, 来研究相互作用的多粒子体系的方法 [22-27]. 对比格林函数的微扰展开 $G = G_0 + G_0 \sum_l G_0$, 传导电子的自能项为 $\sum_s^l = \sum_k V_k G_d V_k^*$. 根据 Yamada 和 Yosida [28,29] 快速收敛的微扰方法, 利用 Zlatic 和 Horvatic 计算结论, 研究非对称 Anderson 模型的局域电子态密度 [30,31], 已经证明与在稀磁合金区域中 Bethe ansatz 等方法结果一致 [32]. $G_d(\epsilon)$ 的表达式中 \sum_d 为 d 轨道的自能项, 在有限温度和保留微扰展开至二阶的情况下, 采用参数 $u = \frac{U}{\pi\Delta}$, $E_d = \epsilon_d + \frac{1}{2}\langle n_d \rangle$, 和 $\Delta = \frac{\pi}{2}\rho(0)V^2$, 其中 $\rho(0)$ 是碳纳米管费米面附近的态密度, 杂质电子的二阶推迟自能项为

$$\begin{aligned} \sum_d^R(\omega) = & \frac{\Delta}{2} u^2 \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \tanh\left(\frac{\beta\Delta\epsilon}{2}\right) \right. \\ & \times \text{Im} \left[\left(\epsilon - \frac{E_d}{\Delta} + i \right)^{-1} \right] \tilde{\chi}_0 \left(\frac{\omega}{\Delta} - \epsilon \right) d\epsilon \\ & \left. + P \int_{-\infty}^{\infty} \coth\left(\frac{\beta\Delta\epsilon}{2}\right) \left(\epsilon - \frac{E_d}{\Delta} + i \right)^{-1} \right\}. \end{aligned}$$

$$\times \left(\frac{\omega}{\Delta} - \epsilon \right) \text{Im}[\tilde{\chi}_0(\epsilon)] d\epsilon \}. \quad (3)$$

式中

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_0(\epsilon) = & \frac{-1}{2\epsilon(\epsilon+2i)} \left\{ \Psi \left[1 + \frac{\beta\Delta}{\pi} \left(1 + i \frac{E_d}{\Delta} - i\epsilon \right) \right] \right. \\ & + \Psi \left[1 + \frac{\beta\Delta}{\pi} \left(1 - i \frac{E_d}{\Delta} - i\epsilon \right) \right] \\ & - \Psi \left[1 + \frac{\beta\Delta}{\pi} \left(1 + i \frac{E_d}{\Delta} \right) \right] \\ & \left. - \Psi \left[1 + \frac{\beta\Delta}{\pi} \left(1 - i \frac{E_d}{\Delta} \right) \right] \right\}. \end{aligned}$$

和绝对零度下的结果不同, 自能 $\sum_d^R(\omega)$ 和格林函数 $G_d(\omega)$ 分别通过显式 β 和隐式 E_d 依赖于温度, ω 为取决于杂质电子能量 (能级) 的概率波频率. 因此, 在有限温度下:

$$\begin{aligned} n_d = & -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon/k_B T) \\ & \times \text{Im} \left[\epsilon - E_d^0 + \Delta u \tan^{-1} \frac{E_d^0}{\Delta} \right. \\ & \left. \times \frac{1}{2} \pi u (1 - n_d) + \sum_{d\sigma}^R \left(w, T, u, \frac{E_d^0}{\Delta} \right) \right. \\ & \left. + i\Delta \right]^{-1}, \quad (4) \end{aligned}$$

式中 E_d^0 为迭代过程的初始值. n_d^0 通过超越方程得到

$$\begin{aligned} & \cot\left(\frac{\pi}{2} n_d^0\right) + \frac{\pi}{2} u (1 - n_d^0) \\ & = (E_d^0/\Delta) + u \tan^{-1}(E_d^0/\Delta) + \sum_{d,\sigma}^R, \\ & (\epsilon = 0, T = 0, E_d^0/\Delta)/\Delta. \quad (5) \end{aligned}$$

3 计算结果和讨论

3.1 对电导的影响

利用 Landauer 方法, 对于介观系统的输运, 电导是能量和温度的函数 [33],

$$G(\epsilon, T) = G_0 T_I [\Gamma_R G_c^r \Gamma_L G_c^a]. \quad (6)$$

式中 $G_0 = 2e^2/h = 77.4809 \times 10^{-6}$ 是量子化电导, $\Gamma_{L(R)}$ 为左 (右) 导线与导体部分间的耦合矩阵, G_c^r 为导体部分的推迟格林函数. G_c^r 可以写为

$$\begin{aligned} G_c^r & = (\epsilon - H_c - \Sigma_L - \Sigma_R - \Sigma_m^*)^{-1}, \\ G_c^a & = G_c^{r+}, \quad (7) \end{aligned}$$

H_C 为导体部分的哈密顿量, 表征碳纳米管原子间的相互作用, $\Sigma_{L(R)}$ 表征左(右)导线产生的自能项, 其可通过表面格林函数的匹配理论得出^[34]

$$\Sigma_L = H_{LC}^+ g_L H_{LC}, \quad \Sigma_R = H_{CR} g_R H_{CR}^+, \quad (8)$$

这里 $g_{L(R)}$ 是半无限长导线的格林函数, 可以通过传输矩阵来表征. 耦合矩阵元和自能项之间的关系为

$$\Gamma_L = i(\Sigma_L - \Sigma_L^+), \quad \Gamma_R = i(\Sigma_R - \Sigma_R^+), \quad (9)$$

Σ_m^* 是正规自能项, 表征磁性杂质的作用,

$$\Sigma_m^* = \Sigma_s^l (1 + G_0^s \Sigma_s^l), \quad (10)$$

式中自能 Σ_s^l 可通过比较运动方程法得到格林函数与格林函数微扰展开的结果.

总的态密度和 G_c^t 之间的关系为

$$\rho = -\text{Im}[\text{Tr}(G_c^t)]/\pi. \quad (11)$$

Δ 由杂化强度 V 和态密度 $\rho(0)$ 决定, 是 Anderson 模型的一个重要参数, 正比于碳纳米管材料的杂化强度, 杂化强度越大, 材料的能带宽度越窄, 材料的禁带宽度正比于碳纳米管直径的倒数^[35]. 所以 Δ 正比于碳纳米管的直径. 对于较大半径碳纳米管的 Kondo 共振峰和电导谷也变得更窄.

图 2(a), (b) 给出了在 $E_d = 0$ 对称情形下, 当 $u = 2.0$ 时的态密度和电导函数图线. 当 $T = 10^{-5}$ K

时, 态密度为三峰结构图线, 其中出现一个狭窄的由磁性杂质翻转散射导致的 Kondo 共振峰的地方对应着费米能面, 两端是两个由局域杂质的有效能级导致的距离约为 U 的较宽峰. 电导图线同样也为谷状结构, 是由 Kondo 共振引起的对应着费米面附近的狭窄电导谷. 温度越高, Kondo 共振峰和电导谷越弱, 其位置可由 Hartree-Fock 近似中大致确定. 图 2(c), (d) 给出了非对称情形 $E_d = 0.5\Delta$ 时, Kondo 共振峰和电导谷的位置稍微偏离费米面, 并且两侧的两个宽峰不再相对费米面对称分布.

考虑温度的影响, 有限温度下的电导为

$$G(T) = G_0 \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) T(\epsilon) d\epsilon. \quad (12)$$

有限温度下, 碳纳米管的电导随着温度的升高而升高, 同时温度的升高压制了 Kondo 共振, 提高了电导, 这是 Kondo 效应的明显表现. 图 3(a) 所示, 在 $u = 1.5$ 时, 电导随温度几乎线性增长. 图 3(b) 所示, 当 $u = 2.0$ 时, 在低温区电导迅速增大, 然后趋于平缓近于线性. E_d 不同, 电导 G 作为 T 的函数也不同, 对于较小的 E_d , 其电导在低温区速度增长较快. 对于纯净碳纳米管, 任意温度下的输运应是弹道的, 由于费米面附近有两个能级交叉, 简并度为 2, 电导值应为 $2G_0$.

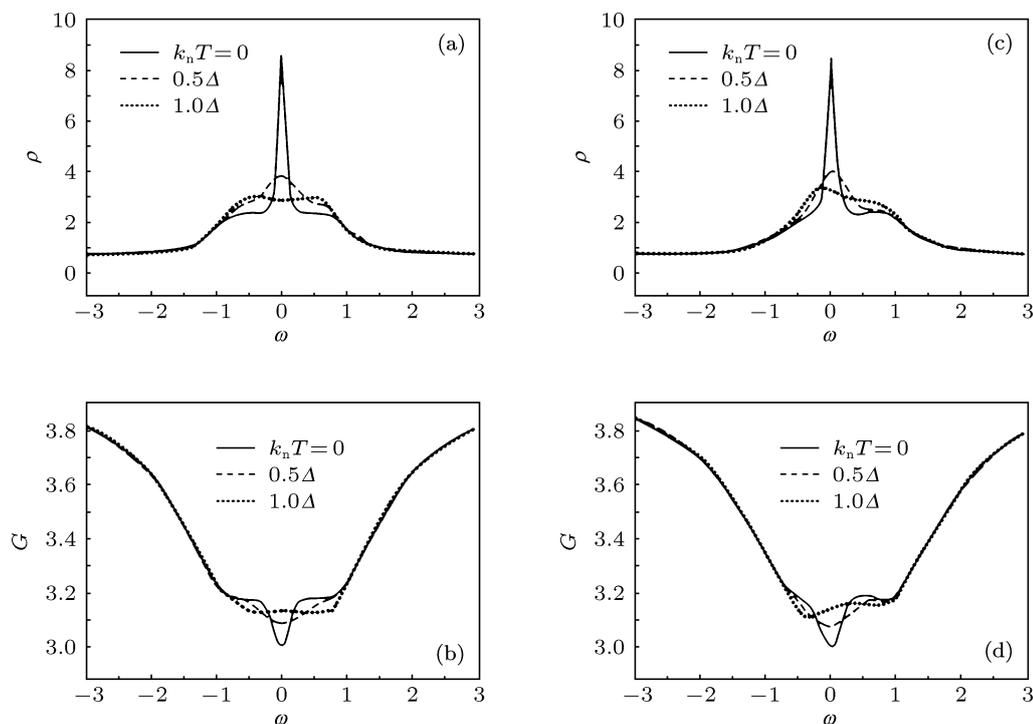


图 2 在不同温度下的态密度和电导曲线 (a, b) 为 $u = 2.0$, $E_d = 0$ 时对称情形; (c, d) 为 $u = 2.0$, $E_d = 0.5\Delta$ 时非对称情形

3.2 对热电势的影响

热电势也是一个重要物理量. 采用 Landauer 公式计算电导后求得一维系统的电势和通过 Mott 关系确定的, 在低温下由于散射而产生的热电势 S 是一致的 [36],

$$S(T) = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln \sigma(\epsilon)}{d \epsilon} \right)_{E_F} \quad (13)$$

实验发现碳纳米管热电势可以被门电压调制, 其符号依赖于 Kondo 共振峰能量的位置. 图 4 是当温度 $T_k = 0.001\Delta$ 时, (10, 10) Armchair 型碳纳米管的热电势及对应的电导图线. 图 4 (b) 是对称 Anderson 模型情况, 在费米面附近热电势符号发生改变. 热电势发生三次振荡的位置与电导图线的三个谷对应. 图 4(d) 是非对称模型情况, 不同的是热电势在一侧的一个振荡幅度很小.

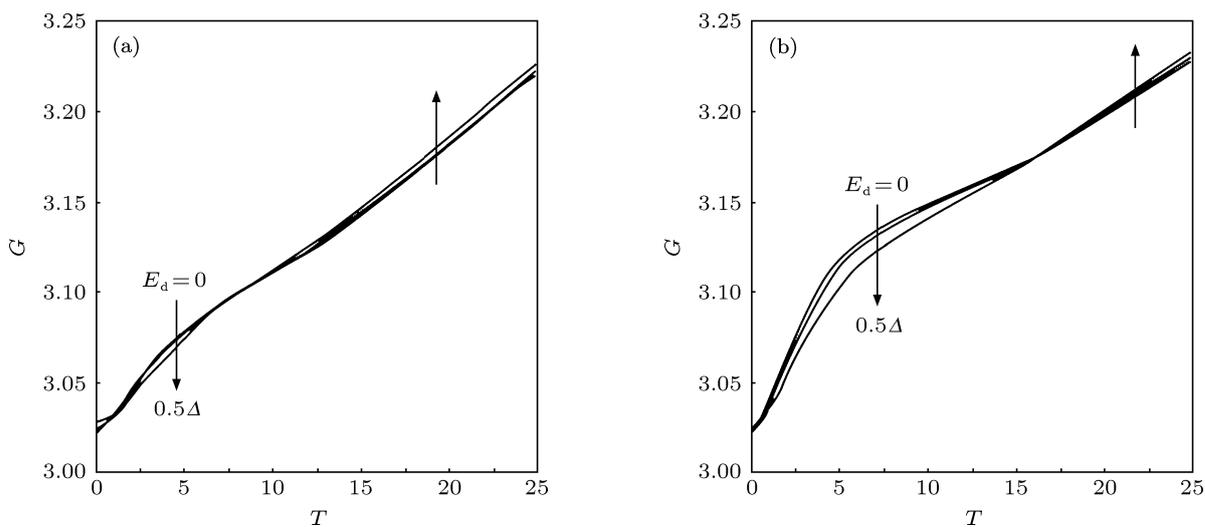


图 3 不同 E_d 下电导随温度的变化 (a) $u = 1.5$; (b) $u = 2.0$

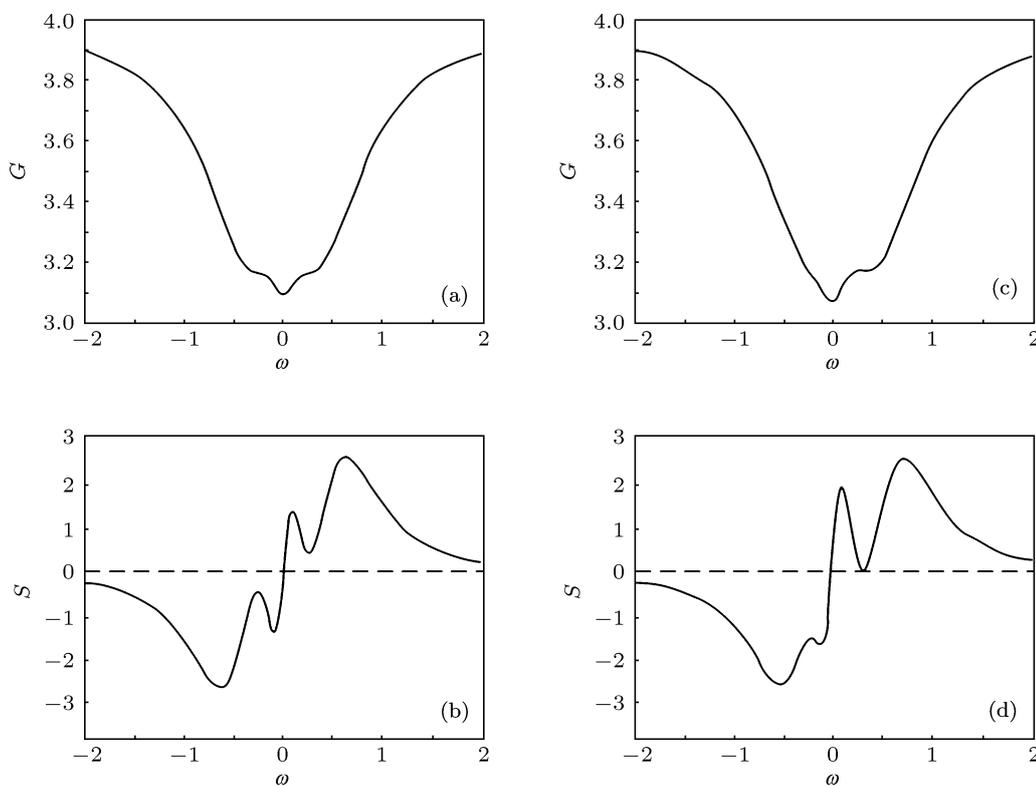


图 4 不同 E_d 下的热电势 (a, b) $u = 1.5$; (c, d) $u = 2.0$

图 5(a), (b) 是对应 $u = 1.5$ 和 $u = 2.0$ 时, 热电势 S 随绝对温度 T 的变化曲线. 由此可见, 对于较大的 u 和 E_d^0 , 要使热电势达到极大值必须有较大的 T 值.

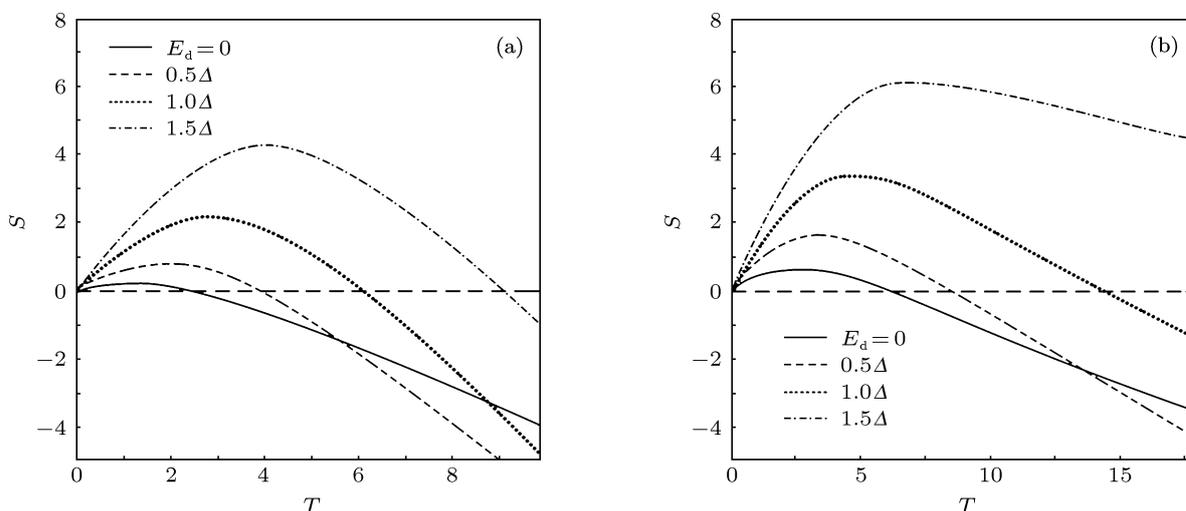


图 5 热电势随 T 的变化 (a) $u = 1.5$; (b) $u = 2.0$

可得热电势与绝对温度的关系如图 6 所示, 由图可以看到, 热电势 S 在低温区随温度 T 的升高而增大, 当到达峰值后随 T 的升高而减小, 在理论模型误差允许的范围内, 跟实验测量结果符合较好 [9].

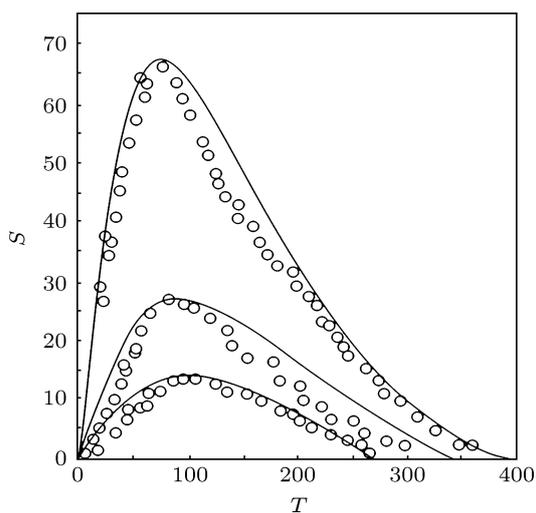


图 6 热电势与绝对温度的变化关系 (图中空心圆圈为实验数据测量点)

由于 u 和 E_d^0 的数值与 Kondo 温度 T_k 有关, Kondo 温度 T_k 由如下关系式决定 [11]:

$$k_B T_k = U \left(\frac{\Delta}{2U} \right)^{1/2} e^{\pi \epsilon (\epsilon + U) / 2\Delta U}, \quad (14)$$

4 结论

采用 Anderson 模型, 研究分析了磁杂质碳纳米管在有限温度下的电子输运性质. 可以看到态密度及相应电导在费米面附近产生的 Kondo 共振峰和波谷. 低温下较大直径的碳纳米管的共振峰和电导谷会更窄, 压制了 Kondo 共振, 提高了电导. 随着温度升高, Kondo 共振峰和电导谷会慢慢消失. 基于 Mott 关系, 研究了磁杂质碳纳米管的热电势. 热电势 S 在低温区随温度 T 的升高而增大, 当到达峰值后随 T 的升高而减小, 由于 Kondo 共振峰的产生, 热电势在费米面附近会改变符号. 用 Kondo 温度来表征, 得到了热电势随绝对温度的依赖关系. 可见 kondo 效应对碳纳米管输运特性有重要的影响, 对量子器件的研发有重要的应用价值, 对于全面理解磁性掺杂的碳纳米管的物理特性有着重要的指导意义.

- [1] Cao M S, Song W L, Hou Z L, Wen B, Yuan J 2010 *Carbon* **48** 788
- [2] Cao M S, Yang J, Song W L, Zhang D Q, Wen B, Jin H B, Hou Z L, Yuan J 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* Epub ahead of print PubMed PMID: 23148554
- [3] Song W L, Cao M S, Hou Z L, Yuan J, Fang X Y 2009 *Scripta Mater.* **61** 201
- [4] Song W L, Cao M S, Hou Z L, Fang X Y, Shi X L, Yuan J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 233110
- [5] Zhang H L, Li J F, Zhang B P, Yao K F, Liu W S, Wang H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205407
- [6] Li Z W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 016103 (in Chinese) [李振武 2012 物理学报 **61** 016103]
- [7] Jiang Z T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 077307
- [8] Song H F, Zhu J L, Xiong J J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245421
- [9] Grigorian L, Sumanasekera G U, Loper A L, Fang S L, Allen J L, Ek-lund P C 1999 *Phys. Rev. B* **60** R11309
- [10] Odom T W, Huang J L, Cheung C L, Lieber C M 2000 *Science* **290** 1549
- [11] Hewson A C 1993 *The Kondo problem to heavy fermions* (England: Cambridge University Press)
- [12] Madhavan V, Chen W, Jamneala T, Crommie M F, Wingreen N S 1998 *Science* **280** 567
- [13] Cronenwett S M, Oosterkamp T H, Kouwenhoven L P 1998 *Science* **281** 540
- [14] Choi M S, Lopez R, Aguado R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 067204
- [15] Xu F F 2007 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [徐馥芳 2007 博士学位论文 (北京: 清华大学)]
- [16] Costa Jr A T, Bose S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 277901
- [17] Costa Jr A T, Bose S, Omar Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 230501
- [18] Fiete G A, Zarand G, Halperin B I, Oreg Y 2002 *Phys. Rev. B* **66** 024431
- [19] Wei F, Zhu J L, Chen H M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 125410
- [20] Wei F, Zhu J L, Chen H M 2003 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **133** 11
- [21] Anderson P W 1961 *Phys. Rev.* **124** 41
- [22] Guo C, Zhang Z H, Kwong G, Pan J B, Deng X Q, Zhang J J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 12900
- [23] Pan J B, Zhang Z H, Ding K H, Deng X Q, Guo C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 092102
- [24] Pan J B, Zhang Z H, Deng X Q, Qiu M, Guo C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 013503
- [25] Zhang Z H, Deng X Q, Tan X Q, Qiu M, Pan J B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 183105
- [26] Ju X, Guo J H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 057302 (in Chinese) [据鑫, 郭健宏 2011 物理学报 **60** 057302]
- [27] Chen X W, Shi Z G, Chen B J, Song K H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2421 (in Chinese) [谌雄文, 施振刚, 谌宝菊, 宋克慧 2008 物理学报 **57** 2421]
- [28] Yamada K 1976 *Prog. Theor. Phys.* **55** 1345
- [29] Yosida K, Yamada K 1975 *Prog. Theor. Phys.* **53** 970
- [30] Zlatić V, Horvatić B, Šokčević D 1985 *J. Phys.: Condens. Matter* **59** 151
- [31] Horvatić B, Zlatić V 1980 *Phys. Stat. Sol. B* **99** 251
- [32] Horvatić B, Sokcević D, Zlatić V 1987 *Phys. Rev. B* **36** 675
- [33] Datta S 1995 *Electronic transport in mesoscopic system* (England: Cambridge University Press)
- [34] Garcia-Moliner F, Velasco V R 1992 *Theory of single and multiple interfaces* (Singapore: World Scientific)
- [35] Liu X 2008 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University) (in Chinese) [刘璇 2008 博士学位论文 (上海: 上海交通大学)]
- [36] Sivan U, Imry Y 1986 *Phys. Rev. B* **33** 551

Kondo effect on the electrical transport properties of carbon nanotubes*

Li Zhen-Wu[†]

(School of JiangZhen Mechanical and Electrical Engineering, Heze University, Heze 274015, China)

(Received 12 August 2012; revised manuscript received 7 January 2013)

Abstract

Based on the influence of Kondo effect in carbon nanotubes, the Anderson model was used to characterize the system of carbon nanotubes/ magnetic impurity at a finite temperature. The electric conductivity and the thermopower in the system of carbon nanotubes/ magnetic impurity were researched by using the Landauer formula. The results of theoretical calculation agree well with that of experimental research.

Keywords: Kondo effect, carbon nanotubes, electrical transport properties

PACS: 61.48.De, 78.67.Sc, 72.40.+w, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.62.096101

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Y2008A16).

[†] Corresponding author. E-mail: sdhxyzlw@sina.com