

低偏压下单层碳纳米管的输运特征*

赵起迪 张振华[†]

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

(2010 年 2 月 19 日收到; 2010 年 3 月 6 日收到修改稿)

系统地计算了各种手性碳纳米管最低导带的电子速度和有效质量的变化规律, 在此基础上推断手性碳纳米管低偏压下的输运特征, 计算表明: 在低偏压电子输运时, 同一系列(手性角相同)的各种手性金属碳纳米管的输运性质相同, 与管径无关, 但不同系列的手性金属碳纳米管的输运性质有明显区别; 而同一系列的各手性半导体型碳纳米管的输运性质有一定差异, 但不同系列的手性半导体型碳纳米管的输运性质有着显著差异. 这一结果说明: 碳纳米管在低偏压下的输运特征与系列有着密切的关系, 手性角是决定各种碳纳米管在低偏压下具有不同输运性质的最关键的几何参量.

关键词: 碳纳米管, 手性角, 电子速度, 有效质量

PACC: 7320D, 7210

1. 引 言

1991 年碳纳米管被首次发现以来, 至今已被广泛研究^[1-8]. 其几何结构的不同, 它们可能是金属或半导体. 这些独特的性质对于发展纳米电子器件具有前所未有的应用前景.

为了研制碳纳米管电子器件, 碳纳米管输运性质一直是人们关注的重点和热点. 对碳纳米管输运性质的研究主要集中在 $I-V$ 特性上, 以此来发现其所具有的器件功能, 如整流效应^[9,10]、场效应^[11,12]、开关特性^[13]等. 在这些计算中, 研究者大多采用数值迭代的方法(如基于密度泛函理论(DFT)的非平衡格林函数(NEGF)算法)^[14,15], 这些算法是费时巨大的工作, 特别是对于较长的碳纳米管. 本文拟从一个新的视角研究各种手性碳纳米管在低偏压下输运性质的一般规律.

众所周知, 晶体的电子速度及电子有效质量是描述其导电性能的重要物理量, 因为这两个物理量能细微地刻画晶体能带结构的局部特点. 本文, 从理论上计算手性碳纳米管的最低导带的电子速度及电子有效质量, 并引入碳纳米管“系列”这一概念, 在此基础上推断在低偏压下各系列手性碳纳

管的输运特征, 我们发现: 碳纳米管在低偏压下的输运特征与系列有着密切的关系, 手性角是决定各种碳纳米管在低偏压下有不同输运性质的最关键的几何结构参量.

2. 理论模型

我们使用的 TB Hamiltonian 具有下列形式^[10]:

$$H = \sum_l \varepsilon_l C_l^+ C_l - \sum_{l,\rho} \gamma_{l,l+\rho} C_l^+ C_{l+\rho}, \quad (1)$$

其中 C_l^+ ($C_{l+\rho}$) 是电子的产生(湮没)算符. ρ 取值被限制到最邻近的原子, 对(1)式做算符变换

$$C_l^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ik \cdot R_l} C_k^+, \\ C_{l+\rho} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik \cdot (R_l + R_\rho)} C_k, \quad (2)$$

其中 N 是体系的原胞数目, $\gamma_{l,l+\rho}$ 为转移积分. 如果原子的位置 R_l 被给定, 记 $R_{l+\rho} - R_l = R_\rho$ 和 $\gamma_{l,l+\rho} = \gamma_\rho$, ρ 对应图 1 中的 3 个最邻近的原子. 为简便起见, 其位置能 ε_l 取为 0. 因此(1)式可改写为

$$H = - \sum_{k,\rho} \gamma_\rho \exp(ik \cdot R_\rho) C_k^+ C_k \\ = \sum_k \varepsilon(k) \hat{n}_k, \quad (3)$$

* 国家自然科学基金(批准号:60771059), 湖南省教育厅科技项目(批准号:08A005, 08C110)和长沙理工大学重点学科建设项目资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: lgzhany@sohu.com

TB 模型的久期方程为

$$\det[\mathbf{H} - E\mathbf{S}] = 0, \quad (4)$$

且 $H_{AA} = 0 (H_{BB} = 0)$ 和 $H_{AB} = \varepsilon(\mathbf{k}) (H_{BA} = \varepsilon^*(\mathbf{k}))$, 为简单起见, 取 $S_{AA} = 1 (S_{BB} = 1)$ 和 $S_{AB} = 0 (S_{BA} = 0)$, 得到

$$\begin{vmatrix} -E(\mathbf{k}) & \varepsilon(\mathbf{k}) \\ \varepsilon^*(\mathbf{k}) & -E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0. \quad (5)$$

解方程(5), 得到该系统的能量色散关系

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= \pm \sqrt{|\varepsilon(\mathbf{k})|^2} \\ &= \pm \left\{ \sum_{\rho=1}^3 \gamma_{\rho}^2 + 2 \sum_{\rho=1}^3 \sum_{j=\rho+1}^3 \gamma_{\rho} \gamma_j \right. \\ &\quad \left. \times \cos[\mathbf{K} \cdot (\Delta\mathbf{R}_j - \Delta\mathbf{R}_{\rho})] \right\}^{1/2}, \quad (6) \end{aligned}$$

其中 $\Delta\mathbf{R}_{\rho} = \mathbf{R}_{\rho} - \mathbf{R}$ ($\rho = 1, 2, 3$), \mathbf{R} 为某一个碳原子的位置矢量, \mathbf{R}_{ρ} 为与该碳原子最邻近的 3 个碳原子的位置矢量. C—C 键长为 $b = a/\sqrt{3} = 0.142 \text{ nm}$. 考虑石墨平面卷成碳纳米管时的卷曲效应, 则不同方向上的转移积分 γ_{ρ} 有所不同, 理论上可推得^[16,17]

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \gamma_0(1 - b^2 \sin^2 \theta / 8r^2), \\ \gamma_2 &= \gamma_0[1 - b^2(\sin \theta + \sqrt{3} \cos \theta)^2 / 32r^2], \\ \gamma_3 &= \gamma_0[1 - b^2(\sin \theta - \sqrt{3} \cos \theta)^2 / 32r^2], \quad (7) \end{aligned}$$

其中 γ_0 是无卷曲效应的石墨平面的转移积分, 可取 $\gamma_0 = 2.66 \text{ eV}$; θ 是手性角 ($0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$), 且 $\sin \theta = \sqrt{3}n/2\sqrt{m^2 + n^2 + nm}$, $\cos \theta = (2m+n)/2\sqrt{m^2 + n^2 + nm}$; r 是碳纳米管的半径; m, n 为整数, (m, n) 为碳纳米管指数. 弯曲效应在管径不太小的情况下非常不明显, 一般不考虑^[5,10]. 例如, 实验上得到的单壁碳纳米管的直径大多在 1 nm 左右, 在考虑弯曲效应的最大影响的极端情况下 (γ_{ρ} 取极小值), 按(7)式可得 $\gamma_1 = 0.9963\gamma_0 (\approx \gamma_0)$, $\gamma_2 = 0.994\gamma_0 (\approx \gamma_0)$, $\gamma_3 =$

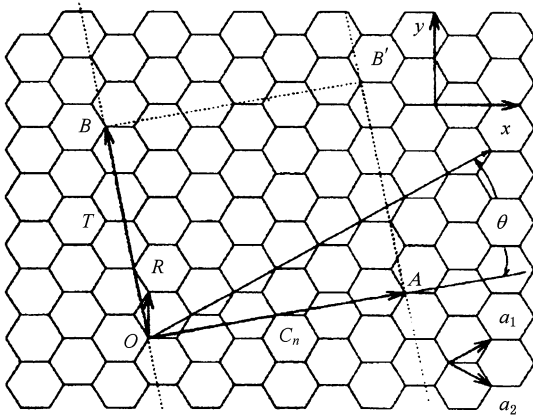


图1 石墨平面及手性碳纳米管的描述矢量

$0.994\gamma_0 (\approx \gamma_0)$ (注意: $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$), 所以由于弯曲效应导致的转移积分 γ_{ρ} 的相对变化在千分之几以内, 显然这种影响是微不足道的. 由于我们研究的碳纳米管的半径足够大, 同时考虑利用碳纳米管周期性边界条件所得到的: $k_x = 2\pi J/a\sqrt{m^2 + n^2 + nm}$ ($J = 1, 2, \dots, N$), 则(6)式可简化为

$$\begin{aligned} E_J(k_y) &= \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos \left[\frac{\sqrt{3}a}{2}(k_y \cos \theta + k_x \sin \theta) \right] \right. \\ &\quad \times \cos \left[\frac{a}{2}(k_y \sin \theta - k_x \cos \theta) \right] \\ &\quad \left. + 4 \cos^2 \left[\frac{a}{2}(k_y \sin \theta - k_x \cos \theta) \right] \right\}^{1/2}, \quad (8) \end{aligned}$$

而 $|k_y| \leq \Gamma W$, ΓW 为 1D Brillouin 区一半的长度, 定义为

$$\Gamma W = |K|/2, \quad (9)$$

其中

$$\begin{aligned} K &= \frac{2\pi d_R}{2a(m^2 + n^2 + nm)} \\ &\quad \times \left(-\frac{(m-n)}{\sqrt{3}}, (m+n) \right), \quad (10) \end{aligned}$$

而

$$d_R = \begin{cases} d, & m-n \neq 3ld, \\ 3d, & m-n = 3ld, \end{cases}$$

式中 d 是 (m, n) 的最大公约数, l 为任意整数.

晶体中电子的速度定义为

$$v_j(\mathbf{k}) = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}), \quad (11)$$

式中, $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$. 晶体中电子的有效质量 m^* 定义为

$$(m^*)^{-1} = \hbar^{-2} \nabla_{\mathbf{k}}^2 E_j(\mathbf{k}). \quad (12)$$

同时为了系统研究各种手性碳纳米管的低压电子输运模式, 引入“系列”这一概念, 即手性角相同的所有碳纳米管定义为同一系列, 在此基础上重点研究系列内和不同系列的手性碳纳米管的低压电子输运的异同.

3. 手性金属型碳纳米管的低压电子输运规律

3.1. 手性金属型碳纳米管的电子速度

利用(8)—(12)式, 计算金属型手性碳纳米管最低导带中的电子速度及电子有效质量, 以此推断

不同管径、不同手性角的金属型碳纳米管的低压输运特性. 为此, 选取 6 种不同系列的管子, 即 $I(4, 1)$ ($\theta = 10.893^\circ$), $I(5, 2)$ ($\theta = 16.102^\circ$), $I(6, 3)$ ($\theta = 19.107^\circ$), $I(7, 4)$ ($\theta = 21.052^\circ$), $I(8, 5)$ ($\theta = 22.411^\circ$) 及 $I(9, 6)$ ($\theta = 23.413^\circ$) 进行计算, 其中 I 为整数 (integer), 同一系列的碳纳米管手性角相同, 但管径各异. 计算结果如图 2 所示, 可以看出: 同一系列的碳纳米管, 无论管径如何, 其电子速度随波矢 k_y 变化的规律相同, 但不同系列的金属型手性管的电子速度随波矢 k_y 变化的规律完全不同, 即金属型手性管最低导带电子速度与系列 (手性角) 有密切关系.

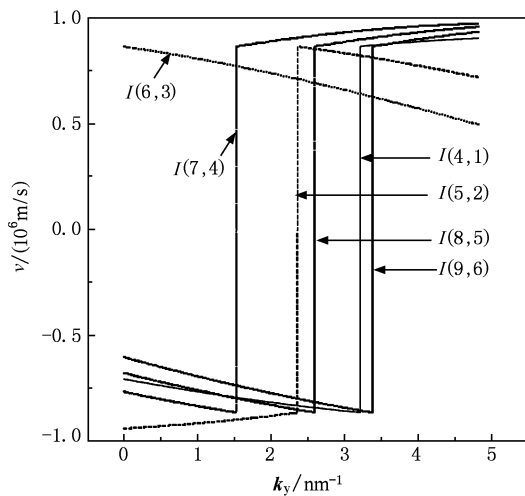


图 2 不同系列 (手性角) 金属型手性管最低导带电子速度随波矢的变化

3. 2. 手性金属型碳纳米管的电子有效质量

为了考察电子有效质量与手性角、管径的关系, 选取 $I(4, 1)$, $I(5, 2)$, $I(6, 3)$, $I(7, 4)$, $I(8, 5)$ 及 $I(9, 6)$ 等 6 种不同系列的管子进行计算, 结果如图 3 所示. 可以看出, 对于同一系列, 尽管管径不同, 但是它们的电子有效质量随波矢 k_y 的变化规律完全相同; 但不同系列手性角的金属型手性管的电子有效质量随波矢 k_y 变化的规律不同, 即金属型手性管最低导带电子有效质量与系列 (手性角) 有直接关系.

综上所述, 可以得出这样的结论: 手性金属碳纳米管最低导带电子速度及有效质量与系列 (手性角) 密切相关, 但当系列 (手性角) 一定时, 这两个物理量与管径无关. 据此可以推断: 低电压电子输运时, 手性金属碳纳米管的导电特性是按系列 (手性角) 分类的, 同一系列的手性金属碳纳米管的输运

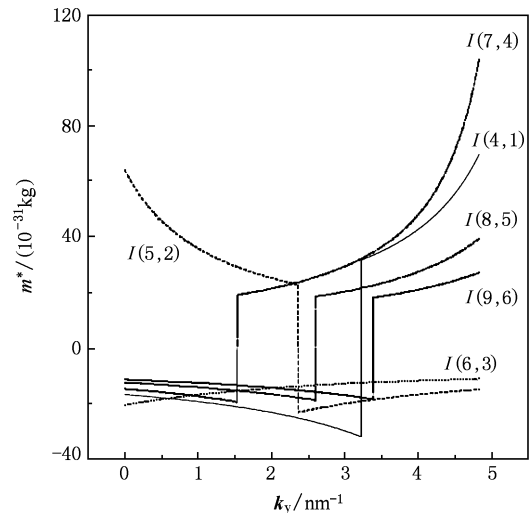


图 3 不同手性角的金属型手性管最低导带电子有效质量随波矢的变化

性质完全相同, 与管径无关, 但不同系列的手性金属碳纳米管的输运性质有明显区别.

4. 手性半导体型碳纳米管的电子输运规律

利用 (8) — (12) 式, 计算手性半导体型碳纳米管最低导带的电子速度及电子有效质量, 以此推断不同管径、不同手性角的半导体型碳纳米管的低压输运特性.

4. 2. 手性半导体型碳纳米管的电子速度

首先, 分别取 $I(2, 1)$ 系列和 $I(3, 2)$ 系列的半导体型手性管进行研究, 见图 4, 可以看出: 同一系列不同管径的半导体型手性管电子速度随波矢 k_y 变化的规律有所不同, 但变化曲线相似.

选择手性角不同但具有相同管径 ($d = 1.846$ nm) 的 4 个管子: $(23, 1)$ ($\theta = 2.111^\circ$), $(24, -1)$ ($\theta = -2.111^\circ$), $(20, 6)$ ($\theta = 12.731^\circ$), $(17, 10)$ ($\theta = 21.487^\circ$) 进行电子速度计算, 其结果示于图 5. 可以看出, 不同手性角 (不同系列) 的半导体型手性管的电子速度随波矢 k_y 变化的规律有明显的差异, 同时发现, 管径相同的半导体型手性管, 只要手性角的绝对值相同, 则最低导带电子速度完全一样.

4. 2. 半导体型手性碳纳米管电子有效质量

图 6 所示是 $I(3, 2)$ 系列和 $I(2, 1)$ 系列的半导

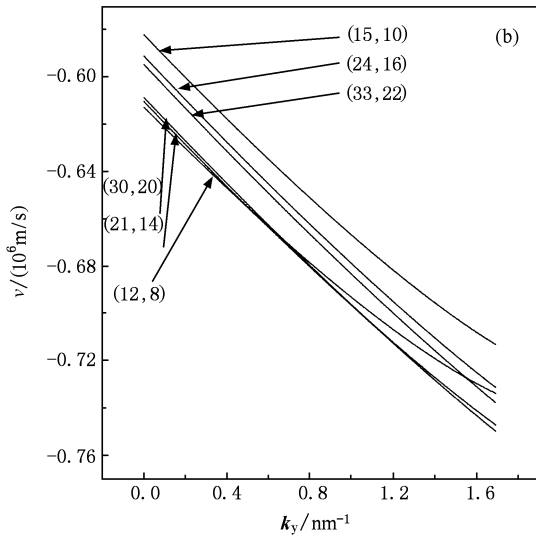
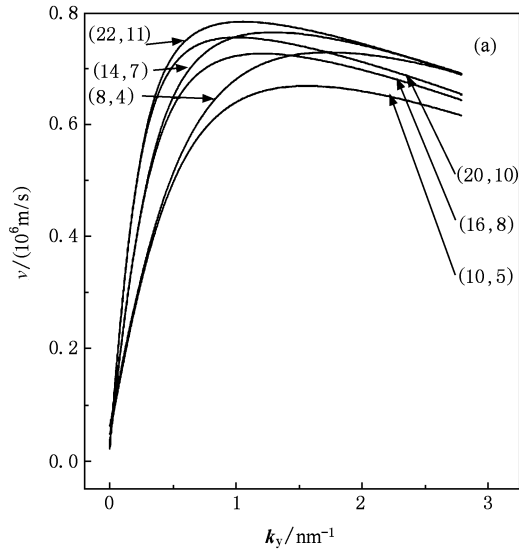


图4 不同管径半导体型手性管最低导带电子速度随波矢的变化 (a) $I(2,1)$ 系列; (b) $I(3,2)$ 系列

体管型手性碳纳米管电子有效质量随波矢 k_y 的变化曲线,可以看出同一系列的不同管径的半导体型手性管的电子有效质量随波矢 k_y 的变化规律有所不同,但变化曲线相似.

图7所示,选取4个半导体型手性管:(23,1) ($\theta = 2.111^\circ$), (24,-1) ($\theta = -2.111^\circ$), (20,6) ($\theta = 12.731^\circ$)及(17,10) ($\theta = 21.487^\circ$),它们有相同的管径($d = 1.846 \text{ nm}$)和不同的手性角,可以看出,不同手性角的半导体型手性管电子有效质量随波矢 k_y 变化的规律有明显的差异;管径相同的半导体型手性管,只要手性角的绝对值相同,则最低导带电子有效质量完全一样.

综上所述,对于手性半导体型碳纳米管,可以得

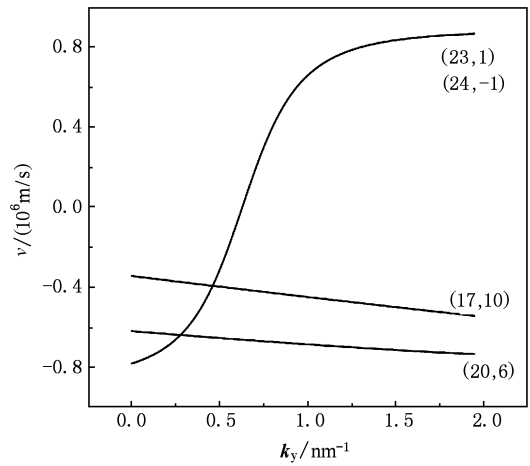


图5 不同系列(手性角)半导体型手性管最低导带电子速度随波矢的变化

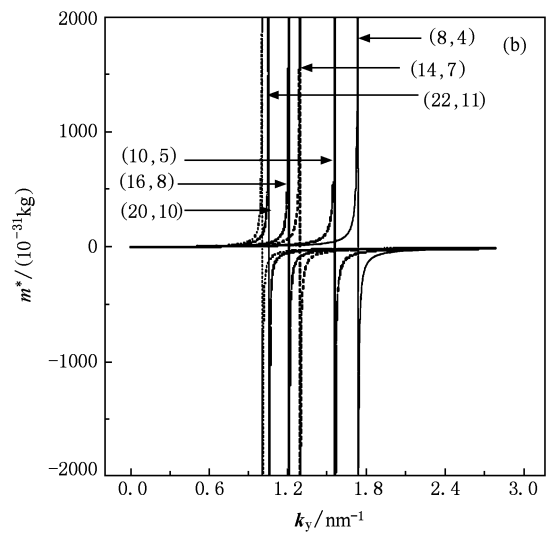
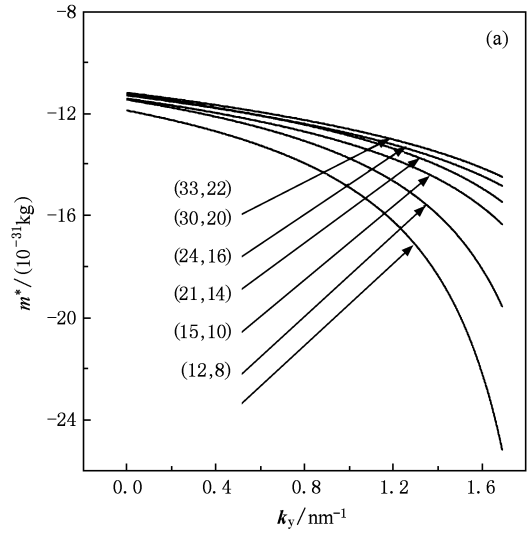


图6 半导体型手性管最低导带电子有效质量随波矢的变化 (a) $I(3,2)$ 系列; (b) $I(2,1)$ 系列

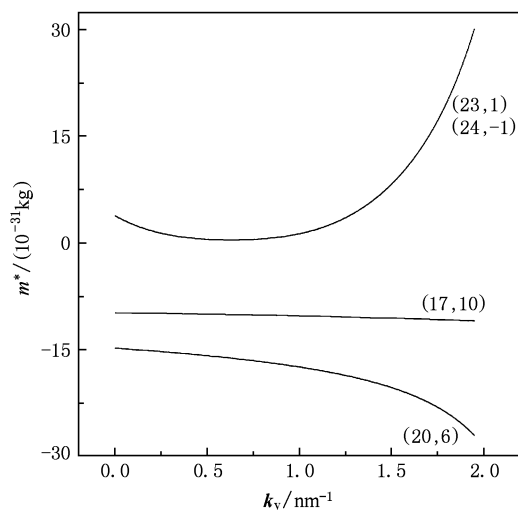


图7 不同系列(手性角)的半导体型手性管最低导带电子有效质量随波矢的变化

出这样的结论:当系列(手性角)一定时,不同碳纳米管的最低导带的电子速度及有效质量随波矢的变化规律类似,但随管径的不同而有所不同,但不同系列的手性半导体型碳纳米管,其最低导带的电子速度及有效质量有着非常明显的不同. 据此我们可以

推断:在低偏压电子输运时,同一系列的手性半导体型碳纳米管的输运性质有一定差异,但不同系列的手性半导体型碳纳米管的输运性质有明显区别.

5. 结 论

本文利用手性单壁碳纳米管的能量色散关系,计算了最低导带的电子速度和有效质量,并讨论了这两个物量与其波矢和结构参量(半径及手性角)的关系. 在此基础上,整体讨论了手性碳纳米管低偏压下的输运特征,为了使研究更具系统性和规律性,引入了“系列”这一概念,即手性角相同的所有碳纳米管定义为同一系列. 计算表明:低偏压电子输运时,同一系列的手性金属碳纳米管的输运性质完全相同,与管径无关,但不同系列的手性金属碳纳米管的输运性质有明显区别;而同一系列的手性半导体型碳纳米管的输运性质有一定差异,但不同系列的手性半导体型碳纳米管的输运性质有着显著差异. 这一结果说明:手性角(不同系列)是决定各种碳纳米管在低偏压下具有不同输运性质的最关键、最直接的几何结构参量.

- [1] Baughman R H 2002 *Science* **297** 787
- [2] Ren Y, Chen K Q, Wan Q 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 183506
- [3] Li X F, Chen K Q, Wang L L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 133511
- [4] Zhang Z H, Peng J C, Zhang H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3515
- [5] Liu C P, Ding J W, Yan X H 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 3472 (in Chinese) [刘超平、丁建文、颜晓红 2004 物理学报 **53** 3472]
- [6] Yao Z G, Postma H W C, Balents L 1999 *Nature* **402** 273
- [7] Liang W, Xiao Y, Ding J W. 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 3714 (in Chinese) [梁 维、肖 杨、丁建文 2008 物理学报 **57** 3714]
- [8] Ou Y Y, Peng J C, Wang H, Yi S P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 615 (in Chinese) [欧阳玉、彭景翠、王 慧、易双萍 2008 物理学报 **57** 615]
- [9] Collins P G, Zettle A, Bando H 1997 *Science* **278** 100
- [10] Chico L, Crespi V H, Benedict L X 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 971
- [11] Wantae L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053510
- [12] Marcos G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 012302
- [13] Martins T B, Fazzio A, Silva A J R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115413
- [14] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [15] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [16] Lin M F 1998 *Solid State Commun.* **107** 227
- [17] Shyu F L 2010 *J. Phys. : Condens. Matter.* **22** 025302

Electronic transport properties of single-walled carbon nanotubes under a low bias^{*}

Zhao Qi-Di Zhang Zhen-Hua[†]

(*School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China*)

(Received 19 February 2010; revised manuscript received 6 March 2010)

Abstract

In this paper, changing patterns of electronic velocity and effective mass of the lowest conduction band for various carbon nanotubes are calculated systematically. Based on these calculation results, low-bias transport properties of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) are deduced thoroughly. It is found that under a low bias, chiral metallic SWCNTs belonging to the same series (i.e., having the same chiral angles) have the entirely identical transport properties and are independent of diameter of the SWCNT. But those that belong to different series have obviously distinguishable transport properties. While for chiral semi-conducting SWCNTs belonging to the same series, they have some different transport properties. But those that belong to different series have greatly different transport properties. Our findings suggest that low-bias transport properties of SWCNTs are intimately related to the series and the chiral angle is the most important geometry parameter for the determination of different low-bias transport properties of various SWCNTs.

Keywords: carbon nanotube, chiral angle, electronic velocity, electronic effective mass

PACC: 7320D, 7210

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60771059), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (Grant Nos. 08A005, 08C110), and the Construct Program of the Key Discipline in Changsha University of Science and Technology.

[†] Correspondent author; E-mail: lgzhang@sohu.com