

# 管长和管径对单壁碳纳米管电导的影响\*

唐娜斯 颜晓红† 丁建文

(湘潭大学材料与光电物理学院,湘潭 411105)  
(2004 年 2 月 5 日收到 2004 年 4 月 22 日收到修改稿)

基于紧束缚模型,发展转移矩阵方法研究了单壁碳纳米管的导电性质.研究表明,由于卷曲效应,锯齿型(3*k*, 0)管(*k*为整数)出现窄的电导沟,其大小与能隙一致.在费米能附近,电子输运不仅与管径和管长紧密相关,而且电子在不同能量下可能出现弹道的、扩散的和经典的三种不同输运特征.

关键词:碳纳米管,转移矩阵,电导

PACC:7125X,7280

## 1. 引言

作为一种典型的准一维纳米材料,单壁碳纳米管(SWCNs)具有很多奇特的物理性能,被认为是一种极具应用价值的纳米电子材料.由于尺寸限制,SWCNs具有较强的量子效应<sup>[1,2]</sup>,如库仑阻塞、弹道输运等,因而其电输运性质也日益成为理论和实验研究的热点<sup>[3]</sup>.理论计算表明,SWCNs的电导呈现量子化的特征<sup>[1,4,5]</sup>.相关实验研究也表明,电极与碳管的界面、杂质、缺陷以及外界化学环境等对碳纳米管的输运性能都有重要的调制作用<sup>[6-9]</sup>.在不同实验情况下,人们在碳管中分别观察到了弹道的、经典的和扩散的三种电子输运特性<sup>[1]</sup>.Yao等<sup>[10]</sup>采用四探针方法研究SWCNs的电子输运,发现在强电场下电子输运会受到声子的散射.Martel等<sup>[11]</sup>直接观察到半导体SWCNs导电的扩散行为.本文考虑卷曲效应,发展转移矩阵方法研究碳纳米管的导电性质,探索SWCNs的电导与管长和管径的相关性.

## 2. SWCNs的模型和 Landauer 电导公式

为简单,选取高对称性的锯齿形和扶手形管为研究对象.根据SWCNs的对称特征,选择石墨平面中四个碳原子作为SWCNs的一个原胞(如图1虚线框所示).原胞中各原子的电子波函数分别表示为

$\psi_i$  ( $i = 0, 1, \dots, 5$ ) 各近邻原子的电子波函数分别表示为  $\psi'_i$ . 根据布洛赫定理,波函数应满足  $\psi'_i = \lambda_x^{\pm 1} \psi_i$  和  $\psi_{i+4} = \lambda_y \psi_i$ , 其中  $\lambda_x = e^{\sqrt{3}ik_x a_{cc}}$ ,  $\lambda_y = e^{3ik_y a_{cc}}$ ,  $a_{cc}$  为晶格间距,  $k_x$  和  $k_y$  分别是  $x$  和  $y$  方向的波矢分量. 当石墨层卷曲成一个单壁碳纳米管时,相邻两个碳原子  $\pi$  轨道之间将不再平行,而存在一个失配角  $\alpha_l$  <sup>[12-14]</sup>. 考虑卷曲效应,选取卷曲调制的重叠积分  $\gamma_i = \gamma_0 \cos \alpha_l$ .

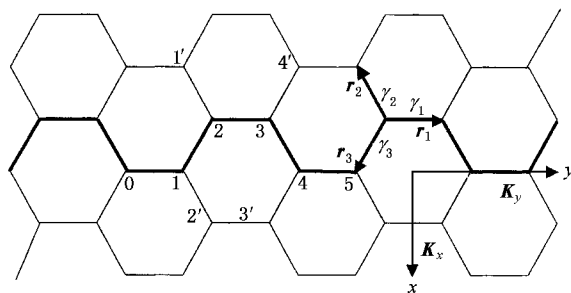


图 1 未卷曲的石墨平面模型(粗线条代表 zigzag 纳米管的一个子晶格链,细线区为子晶格链的一个单胞)

设锯齿型( $n, 0$ )管管轴方向为  $y$  轴,由平移对称性可以得出一个单胞内对应格点的单电子紧束缚薛定谔方程,表示为矩阵形式<sup>[12]</sup>为

$$\begin{pmatrix} \psi_{i+4} \\ \psi_{i+3} \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \psi_i \\ \psi_{i-1} \end{pmatrix} = \lambda_y \begin{pmatrix} \psi_i \\ \psi_{i-1} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

其中  $\mathbf{M} = \mathbf{M}_4 \mathbf{M}_3 \mathbf{M}_2 \mathbf{M}_1$ . 考虑最近邻相互作用,  $\mathbf{M}_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) 可表示为

\* 湖南省中青年科技基金(批准号 00JJY2002),湖南省教育厅重点项目和青年项目(批准号 03A046 和 03B039)资助的课题.

† E-mail: xhyan@xtu.edu.cn

$$\begin{aligned}
 M_1 &= \begin{pmatrix} \frac{E}{\lambda_1^{-1}\gamma_1 + \gamma_3} & \frac{-\gamma_2}{\lambda_1^{-1}\gamma_1 + \gamma_3} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\
 M_2 &= \begin{pmatrix} \frac{E}{\gamma_2} & \frac{\lambda_1\gamma_1 + \gamma_3}{-\gamma_2} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\
 M_3 &= \begin{pmatrix} \frac{E}{\lambda_1\gamma_3 + \gamma_1} & \frac{-\gamma_2}{\lambda_1\gamma_3 + \gamma_1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\
 M_4 &= \begin{pmatrix} \frac{E}{\gamma_2} & \frac{\lambda_1^{-1}\gamma_3 + \gamma_1}{-\gamma_2} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2)
 \end{aligned}$$

由于圆周方向的周期边界条件的约束,  $k_x$  是离散变量, 可取值为

$$k_x = j \times 2\pi/d, (j = 1, 2, \dots, n), \quad (3)$$

$$M = \begin{pmatrix} (x')^2 + t^{-2}\lambda_y - 1 & -t^{-1}x'(\lambda_y + 1) & -x' & -t^{-1}\lambda_y \\ -t^{-1}x(\lambda_y^{-1} + 1) & (x')^2 + t^{-2}\lambda_y - 1 & -t^{-1}\lambda_y^{-1} & -x' \\ x' & -t^{-1} & -1 & 0 \\ -t^{-1} & x' & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

其中  $x = E/\gamma_2$ ,  $t = \gamma_1/\gamma_2$ . 相应的, 对每一个  $\lambda_y$  具有四个  $\lambda_x$  值, 因此可得无限长扶手形管的 Landauer 电导<sup>[15-17]</sup>

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_j \sum_{\substack{\text{Im}\lambda_x > 0 \\ |\lambda_x| \leq 1}} |\lambda_x|^{2p}, (p \rightarrow \infty). \quad (6)$$

为研究有限长管, 将沿管轴方向含有  $p$  个四原子单胞的有限长的碳纳米管置于两个理想的电极之间. 对应锯齿形管的管长  $L = 3pa_{cc}$ , 而扶手形的管长为  $L = \sqrt{3}pa_{cc}$ ,  $a_{cc}$  为 C-C 间键长. 其最左边输入的波函数和最右边输出的波函数可以通过一个转移矩阵  $T$  相联系

$$T = M^p, \quad (7)$$

利用 Landauer 公式的 Pichard 表示式<sup>[18]</sup>可得电导为

$$G = G_0 \sum_j \text{Tr}\{2[TT^+ + (TT^+)^{-1}]\}. \quad (8)$$

在计算锯齿形  $(2k, 0)$  管时, 其转移矩阵中存在不可逆问题. 将非耦合 (noncoupled) 的自由度分离出来求解, 利用两个对称键的重叠积分无限逼近的方法可求出耦合的自由度.

由矩阵  $M$  的性质可知, 对每一个  $k_x$  或  $\lambda_x$  可以解析获得两个互为倒数共轭的  $\lambda_y$  值. 根据输运理论,  $|\lambda_y| = 1$  时对应弹道输运, 其方向由  $\lambda_y$  虚部的正负决定<sup>[15]</sup>. 利用 Landauer 公式, 得到无限长锯齿形管的 Landauer 电导<sup>[16, 17]</sup>

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_j \sum_{\substack{\text{Im}\lambda_y > 0 \\ |\lambda_y| \leq 1}} |\lambda_x|^{2p}, (p \rightarrow \infty), \quad (4)$$

其中  $p$  是沿管径方向四原子单胞数. 无限长管只有向右传播且模为 1 的波将不会衰减, 对电导才有贡献, 因而电导是量子化的.

类似地, 可以得到扶手形  $(n, n)$  管的 Landauer 电导. 与锯齿形管相反, 扶手形管波矢  $k_y$  是量子化的, 而  $k_x$  连续变化. 因沿其管轴方向的单胞是双原子宽, 对应转移矩阵  $M$  是  $4 \times 4$  维的矩阵, 表示为

### 3. 计算与讨论

为考察卷曲效应对 SWCNs 电导的影响, 我们计算了扶手形、半导体锯齿形和金属性锯齿形碳纳米管的电导, 如图 2 所示. 计算中取  $p = 10^4$ , 体系与无限长管类似. 从图 2 可以看出电导曲线呈量子化台阶. 结果与 White 等人的相符<sup>[4, 5]</sup>, 这说明体系存在

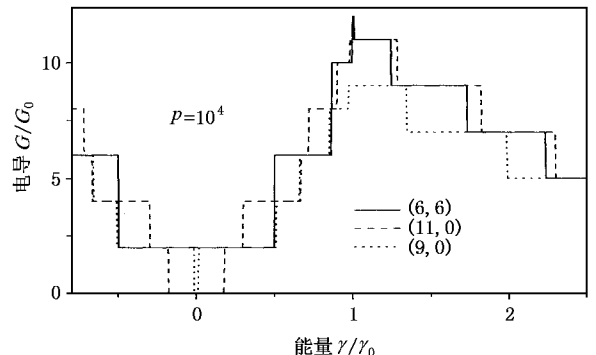


图 2 无限长扶手形  $(6, 6)$  管和锯齿形  $(9, 0)$   $(11, 0)$  管的电导

弹道输运. 在 Feimi 能级附近 (10, 10) 管无电导沟 (gap), 是典型的金属性管. (11, 0) 管在费米能附近具有宽的电导沟, 而 (9, 0) 管只有窄的电导沟. 这些电导沟的出现可以从其对应的能级结构得以说明.

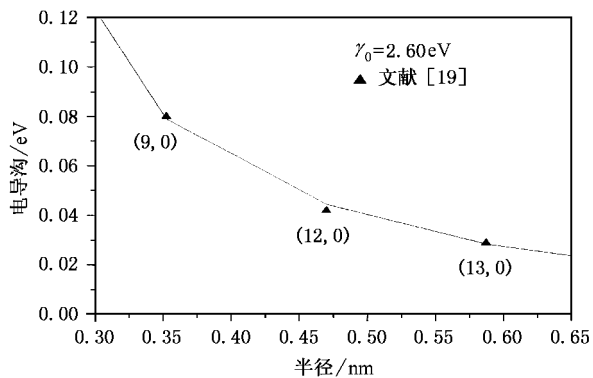


图 3 无限长锯齿形管电导沟与管径的关系(图中三角形为对应文献 [19] 的实验值)

图 3 示出了金属性锯齿形  $(3k, 0)$  管电导沟随管径的变化. 为比较, 图中三角形示出了对应能隙的实验值<sup>[19]</sup>. 从图中可以看出电导沟的宽度和实验测得的能隙变化相符, 电导沟随管径的增大而减小. 进一步数值模拟可知其与管径成平方反比关系, 这与卷曲诱导的能隙相一致<sup>[12, 14, 19]</sup>.

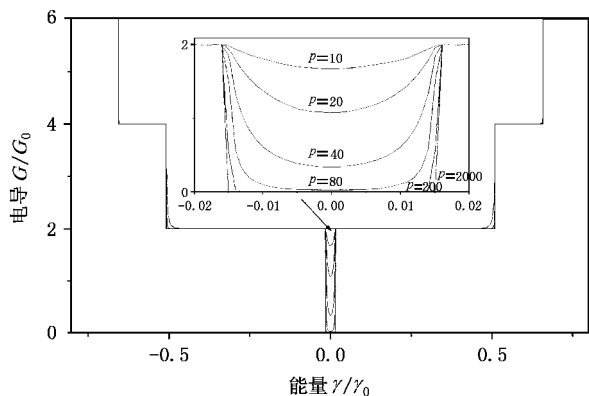


图 4 不同管长下 (9, 0) 管电导的变化

为进一步考察电导随管长的变化, 图 4 示出了 (9, 0) 管电导随管长的变化规律, 图中  $p$  分别取 10, 20, 40, 80, 200, 2000. 从图中可知, 随着管长的增加, 费米能附近卷曲诱导的谷不断加深, 最后变成一个电导为 0 的沟 (如图 4 中插图所示), 而能隙以外的电导基本上没有变化. 这是由于在费米能附近, 碳管对经过的电子有一定的散射作用, 管长越长, 散射概

率越大, 因而电阻增加, 电导减小. 当电子的能量处于能隙之外时, 也就是说电子的能量等于体系的本征能时, 电子几乎不受散射, 因而电导基本保持不变. 这或许是某些实验中有的观察到能隙<sup>[19]</sup>而有的未观察到能隙<sup>[20]</sup>的原因之一.

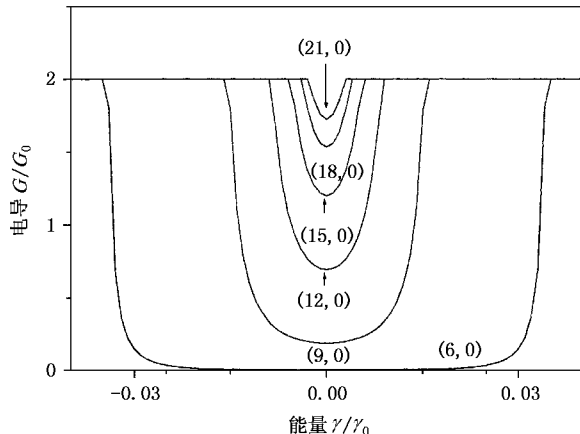


图 5  $p = 100$  时, 不同管径金属性锯齿形  $(n, 0)$  管的电导

图 5 示出了  $p = 100$  时, 金属性锯齿形管卷曲诱导的电导随管径的变化. 从图中可以看出, 随管径增大电导谷 (dip) 不仅越来越窄也越来越浅, 即管径越小卷曲诱导的电导谷越明显. 这表明碳纳米管随管径的减小金属性减弱, 因而管径大小也可能是导致实验未能观察到卷曲诱导的电导谷的原因之一.

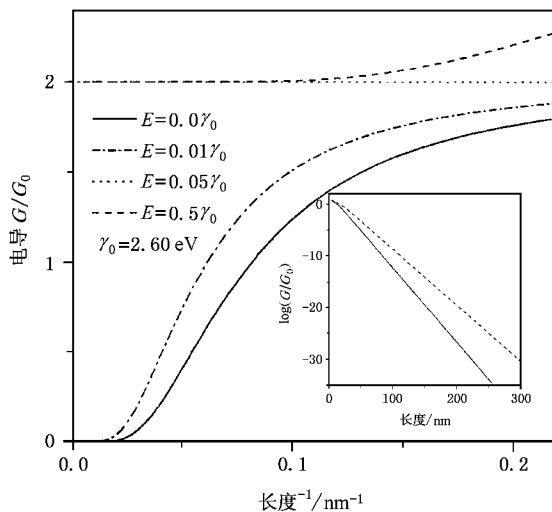


图 6 电子取不同能量值 (9, 0) 管电导随长度  $L^{-1}$  的变化 (插图为电导对数随管长的变化)

图 6 进一步示出了电子处于不同能量值时 (9, 0) 管电导随长度倒数的变化. 可以看出, 当  $E =$

0.05 $\gamma_0$  时电导几乎不随长度变化,这说明电子输运是弹道的;当  $E = 0.5\gamma_0$  时,虽然长度较大的时候电导几乎不随长度变化,而长度较小的时候电导随长度呈现一线性增加,这表明体系中还可能存在经典的输运过程.尤其是,从插图可以看出,当能量处于能隙中如  $E = 0.0$  和  $0.01\gamma_0$  时,电导随长度成指数衰减,表现为典型的扩散行为<sup>[11]</sup>.因此电子在 SWCNs 中可能存在弹道、经典和扩散等电子输运行为<sup>[1]</sup>,这或许是不同实验中观察到 SWCNs 呈现不同导电机理的原因<sup>[1,10,11]</sup>.

## 5. 结 论

基于单电子  $\pi$  轨道紧束缚近似,考虑卷曲效应,发展转移矩阵方法研究了 SWCNs 的电导性质.结果表明,由于内在的卷曲效应,窄带隙半导体锯齿形管中存在窄的电导沟,其大小与能隙完全一致.费米能附近,卷曲诱导的电导谷随管径的增大而变窄变浅,随着管长的增加而越来越深,最后变成一个电导为 0 的沟.进一步研究表明电子处于不同能量值时,SWCNs 中可能观察到弹道的、局域的和经典的三种不同的导电特征,这与有关的实验观察相一致.

- [ 1 ] Saito R , Dresselhaus G and Dresselhaus M S 1998 *Physical properties of carbon nanotubes* ( London :Imperial College Press )
- [ 2 ] Mintmire J W , Dunlap B I and White C T 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 63
- [ 3 ] Zhang H Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 936 ( in Chinese )[ 张红群 2000 *物理学报* **49** 936 ]
- [ 4 ] Dekker C 1999 *Phys. Today* **52** 22
- [ 5 ] White C T and Todorov T N 1998 *Nature* **393** 240
- [ 6 ] Chico L *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2600
- [ 7 ] Odintsov A A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 150
- [ 8 ] Zhang H Y , He Y Y , Xue X M , Liang L Z and Wang J 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1354 ( in Chinese )[ 张海燕、何艳阳、薛新民、梁礼正、王 静 1999 *物理学报* **48** 1354 ]
- [ 9 ] Collins P G , Bradley K , Ishigami M and Zettl A 2000 *Science* **287** 1801
- [ 10 ] Yao Z , Kane C L and Dekker C 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2941
- [ 11 ] Martel R *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2447  
McEuen P L *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5098
- [ 12 ] Ding J W , Yan X H and Cao J X 2002 *Phys. Rev. B* **66** 073401
- [ 13 ] Blase X *et al* 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 1878
- [ 14 ] Ding J W , Yan X H , Cao J X , Wang D L , Tang Y and Yang Q B 2003 *J. Phys. : Condens. Matter.* **15** L439
- [ 15 ] Büttiker M , Amry Y and Landauer R 1994 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- [ 16 ] Ando T 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8017
- [ 17 ] Nikolic K and MacKinnon A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 11008
- [ 18 ] Imry Y 1986 *Europhys. Lett.* **1** 249
- [ 19 ] Ouyang M *et al* 2001 *Science* **292** 702
- [ 20 ] WildÖer J W G *et al* 1998 *Nature* **391** 59

# The effects of both length and tube-diameter on the conductance of single-walled carbon nanotubes<sup>\*</sup>

Tang Na-Si Yan Xiao-Hong<sup>†</sup> Ding Jian-Wen

( Faculty of Material & Photoelectric Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China )

( Received 5 February 2004 ; revised manuscript received 22 April 2004 )

## Abstract

Based on the tight-binding model , we develop a transfer-matrix method to study the electronic conductance of single-walled carbon nanotubes. It is found that there exists a narrow conductance gap in metallic zigzag nanotubes corresponding to the curvature-induced energy gap. In addition , the conductance near the Fermi level depends on both the diameter and the length of the carbon nanotube. Moreover , ballistic , diffused or classical transport may be found in carbon nanotubes with variation of energy .

**Keywords** : carbon nanotube , transfer-matrix method , conductance

**PACC** : 7125X , 7280

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Science-Technology Foundation for Middle-aged and Young Scientist of Hunan Province , China ( Grant No. 00JJY2002 ) , Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province , China ( Grant Nos. 03A046 and 03B039 ).

<sup>†</sup> E-mail : xhyan@xtu.edu.cn