

Peierls 相变与磁场中碳纳米管的场发射*

孙海军 梁世东†

(中山大学物理科学与工程技术学院, 广州 510275)

(2007 年 4 月 11 日收到, 2007 年 7 月 20 日收到修改稿)

应用紧束缚模型和 WKB 方法研究碳纳米管的 out-of-plane 型 Peierls 相变, 及其对碳纳米管的场发射的影响. 结果发现 Peierls 相变会在室温出现, 并使碳纳米管费米面附近出现能隙, 导致碳纳米管发生金属—半导体转变, 从而抑制碳纳米管的场发射. 磁场也会抑制 Peierls 相变, Peierls 相变和磁场相互竞争影响碳纳米管的能带结构, 从而影响碳纳米管的场发射.

关键词: 场发射, 碳纳米管, Peierls 相变

PACC: 7970, 6146, 7130

1. 引言

碳纳米管自发现以来一直被人们认为是一种最重要的准一维材料^[1-3], 其独特的结构和新颖的物理性质使其成为有广泛应用前景的低维材料, 并有可能发展出新型的场发射平板显示器, 特别是, 许多实验发现碳纳米管具有优异的场发射特性, 比如, 高电流密度、低阈值电场^[4-6], 同时也发现一些新的场发射特征, 如非线性的 FN 线和多峰的发射能谱^[7], 用传统的 FN 理论并不能完整地解释这些现象. 事实上, 碳管这种纳米尺度的低维材料, 原子的吸附、掺杂和畸变对场发射应有一定影响^[8,9]. 一方面, 碳管作为准一维的材料, 理论上有可能出现 Peierls 相变^[10-12]. 在 Peierls 相变温度下, 金属性碳纳米管会变成半导体管. 最近的第一性原理计算研究表明 Peierls 相变可达室温以上^[13], 这样, Peierls 相变对碳管的发射性能的影响成为有趣的理论课题. 另一方面, 人们已发现外磁场也可以引起碳管的金属半导体相变, 并影响碳管的场发射性能^[14]. 本文研究碳管的 Peierls 相变与碳管在磁场中的电子结构及其对场发射性能的影响.

2. 模型和方法

理论上, 碳管可以看成是由二维石墨卷曲而成,

其原胞包含两种不等价的碳原子(A, B). 一般而言, 碳管可发生三种 Peierls 形变, Kekulé 型、Quinoid 型和 out-of-plane 型^[15], 前两种是石墨平面内的形变, 后一种是碳原子沿垂直石墨平面方向上的形变. 在紧束缚近似下, 只考虑相邻原子间的相互作用, 单壁碳纳米管的哈密顿量可表示为^[16,17]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{n,m} \Delta (C_n^+ C_n - C_m^+ C_m) \\ & - \sum_{n,m} t (u_n - u_m) (C_n^+ C_m + C_m^+ C_n) \\ & + \frac{K_{\parallel}}{2} \sum_n (u_n - u_m)^2 + \frac{K_{\perp}}{2} \sum_n (2Z_0)^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2, \end{aligned} \quad (1)$$

式中只对相邻原子求和, u_n 是第 n 个原子的位移, u_m 表示与第 n 个原子最邻近的原子位移. C_n^+ 和 C_n 是第 n 个格点上的产生和湮没算符, $\Delta = \alpha Z_0$ 表示 Peierls 相变的序参量^[15], $t(u_n - u_m)$ 是 A 原子和 B 原子间相互作用矩阵元, 它正比于电子在相邻原子间跃迁概率, K_{\parallel} 是石墨平面方向上的弹性系数, K_{\perp} 是垂直石墨平面方向上的弹性系数, $K_{\perp} = 1350 \text{ eV/nm}^2$ ^[18], 对碳管来说, 管径越大 K_{\perp} 越小^[19]. M 是原子的质量, \dot{u}_n 是原子运动的速度, 在绝热近似下此项略去, 当原子的位移比晶格常数小得多时, 可将 $t(u_n - u_m)$ 在平衡位置展开,

* 国家自然科学基金(批准号 90306016, 50572123), 广东省自然科学基金(批准号 04009729, 06023084)资助的课题.

† E-mail: stslsd@mail.sysu.edu.cn

$$t(u_n - u_m) = t_0 - \alpha(u_n - u_m). \quad (2)$$

t_0 是原子间等距离排列时相邻原子间得相互作用矩阵元, α 表示原子移动时引起的相互作用的变化, 即电子晶格相互作用的耦合常数. 对碳纳米管 $t_0 =$

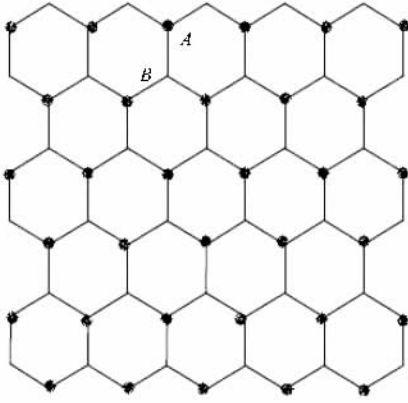


图1 out-of-plane 型 Peierls 相变示意图

2.5 eV , $\alpha = 60 \text{ eV/nm}^{[15]}$.

我们先考虑 out-of-plane 型形变(Kekulé 型和 Quinoid 型我们将另文讨论), 设 $A(B)$ 原子向上(下)移动 Z_0 , 如图 1 所示, 原胞没有改变, 原子在平面内方向上没有移动, 即 $\alpha(u_n - u_m) = 0$, 考虑到平移对称性, 把哈密顿量(1)变换到倒格矢空间, 这样碳管的哈密顿量可简化为

$$\hat{H} = \sum_k \Delta (C_{kA}^+ C_{kA} + C_{kB}^+ C_{kB}) - \sum_k t(k) (C_{kA}^+ C_{kB} + C_{kB}^+ C_{kA}) + \frac{2K_{\perp} N}{3\alpha^2} \Delta^2, \quad (3)$$

其中

$$t(k) = t_0 \left[e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right],$$

其中 N 是原胞内六角形的个数. 对角化(3)式中的哈密顿量, 可以给出碳管能带电子的色散关系^[15, 20]

$$E_q(k) = \pm t_0 \sqrt{\left(\frac{\Delta}{t_0}\right)^2 + 1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (4)$$

其中

$$k_x = \frac{a}{2L} k(m - n) + \frac{\sqrt{3}\pi a}{L^2} q(n + m),$$

$$k_y = \frac{\sqrt{3}a}{2L} k(m + n) + \frac{\pi a}{L^2} q(n - m), \quad (5)$$

其中 k 和 q 是碳管的量子数, k 的取值在 $-\pi/T < k < \pi/T$ 之间, 其中 T 是碳管原胞的平移矢量; $q = 0, 1, 2, \dots, N - 1$. $a = 0.246 \text{ nm}$ 是晶格常数, L 是管的周长, $L = a\sqrt{n^2 + m^2 + mn}$. 如果考虑在管轴的方向上加上磁场(5)式中的 q 将发生变化, $q \rightarrow q + \phi/\phi_0$, ϕ_0 是磁通量子 $\phi_0 = hc/e$, ϕ 是经过管横截面的磁通量. 在有限温度下体系的自由能为 $F = -k_B T \ln Z$, 其中 $Z = \text{Tr}(e^{-H/k_B T})$ 是配分函数可算出

$$F = \frac{6K_{\perp} N}{\alpha^2} \Delta^2 - 2k_B T \sum_q \int_k \ln \left(ch \left(\frac{E_q(k)}{2k_B T} \right) \right) dk. \quad (6)$$

最小化自由能 $\frac{\partial F}{\partial \Delta} = 0$, 可给出 Peierls 相变的序参量 Δ 满足方程

$$1 - \frac{\alpha^2}{3K_{\perp} N} \sum_q \int_k \tanh \left(\frac{E_q(k)}{2k_B T} \right) \frac{1}{E_q(k)} dk = 0. \quad (7)$$

通过解方程(7)可求出 Peierls 相变的序参量 Δ .

碳纳米管的场发射问题可以认为是电子在外加电场下, 在管平面内沿管轴方向遂穿真空势垒的问题, 发射电流密度可以表示为^[21]

$$j(F_E, T) = \frac{1}{L} \sum_q \int_{BZ} N(E_q(k), T) \times D(E_q(k), F_E) dk, \quad (8)$$

$N(E, T)$ 是所谓供应函数

$$N(E, T) = \frac{e}{\pi} v_g f(E, T), \quad (9)$$

其中群速度 $v_g = \frac{\partial E}{\partial k} > 0$, $f(E, T)$ 是费米-狄拉克函数, $D(E, F_E)$ 是遂穿真空势垒的概率, 对于碳管而言其确切的势垒函数还不清楚, 我们用电场产生的三角势和碳管的镜像势的复合势 $V(x, F_E) = W - eF_E x - \frac{e}{4x}$ 作为近似. W 是功函数, F_E 是外加电场, 利用 WKB 方法可求得^[7]

$$D(E, F_E) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}(W-E)^{3/2}}{3\hbar e F_E} \alpha(y)\right), \quad (10)$$

$\alpha(y)$ 是诺德海姆函数, $y = \frac{\sqrt{e^3 F}}{|W-E|}$.

3. 结果与分析

我们先讨论 Peierls 相变的序参量随温度的变化情况, 图 2 给出单壁碳纳米管 $(3, 3)$ 和 $(4, 4)$ 管的 Peierls 相变的序参量 Δ 随温度变化曲线, 在较低温度的情况下(接近 0 K 时), Δ 几乎与温度无关, $(3, 3)$ 管的 Δ 为 0.076 eV, $(4, 4)$ 管的 Δ 为 0.028 eV. 当温度超过 100 K 时, 随着温度的升高 Δ 迅速减小, 最后变为零. $\Delta = 0$ 所对应的温度即为 Peierls 转变温度 T_p , $(3, 3)$ 的 T_p 为 500 K 左右, $(4, 4)$ 的 T_p 为 330 K 左右. 这与文献 [13] 所得结果定性一致.

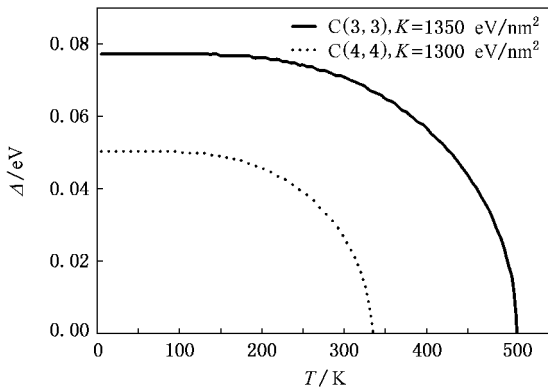


图 2 $(3, 3)$ 和 $(4, 4)$ 碳纳米管的 Δ 随温度变化曲线

除温度对 Peierls 相变产生显著影响外, 磁场也会对 Δ 产生显著影响. 图 3 给出 $T = 300$ K 时, $(3, 3)$ 和 $(4, 4)$ 管的 Δ 随磁场的变化曲线, 我们发现磁场对 Δ 的影响具有周期性和对称性, 关于 $\phi/\phi_0 = 0.5$ 对称(图中未画出), 当 $0 < \phi/\phi_0 < 0.027$ 时, Δ 随着磁场的增大而迅速减小. 当 $0.973 < \phi/\phi_0 < 1$ 时, Δ 随着磁场的增大而迅速增大. 对于 $(3, 3)$ 管, 临界磁通为 $\phi/\phi_0 \approx 0.027$ 和 $\phi/\phi_0 \approx 0.973$.

由于 Peierls 相变会在费米面附近打开一个能隙(如图 4 所示), 发生金属-半导体转变, 从而影响场发射电流密度的大小. 在温度为 300 K 和 400 K 的情况下, Δ 不为零, 图 5 给出 $(3, 3)$ 管在不同温度下, 场发射电流密度随磁场变化的曲线, 图中无符号实线表示在 $T = 300$ K 时, 不考虑 Peierls 相变情况下, 场发射电流密度随磁场的变化曲线, 加圆点和三角

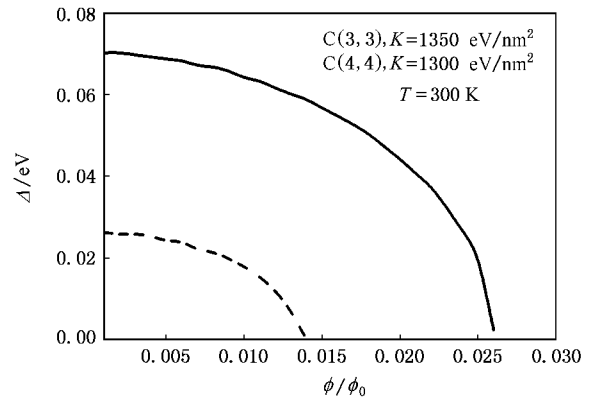


图 3 $(3, 3)$ 和 $(4, 4)$ 碳纳米管的 Δ 随磁场的变化曲线

形的实线分别表示在 $T = 300$ K 和 $T = 400$ K 的条件下考虑 Peierls 相变时所得的结果. 温度升高, Δ 变小, Peierls 相变对场发射的抑制作用会越小, 因此在同一磁场下, 温度在 400 K 的发射电流要比 300 K 的要大. 随着磁场的增大, Peierls 相变的序参量 Δ 变小, 从而我们看到不同温度下的发射电流随着磁场的增大趋于一致.

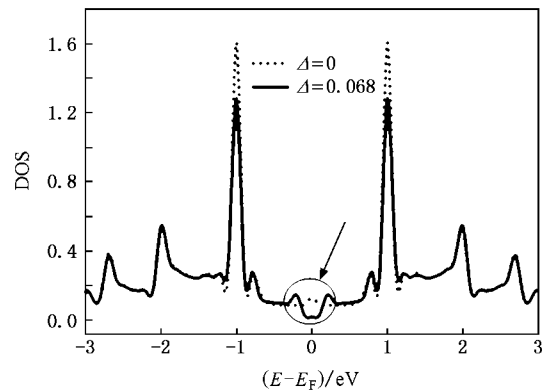


图 4 $(3, 3)$ 碳纳米管相变前后的态密度曲线

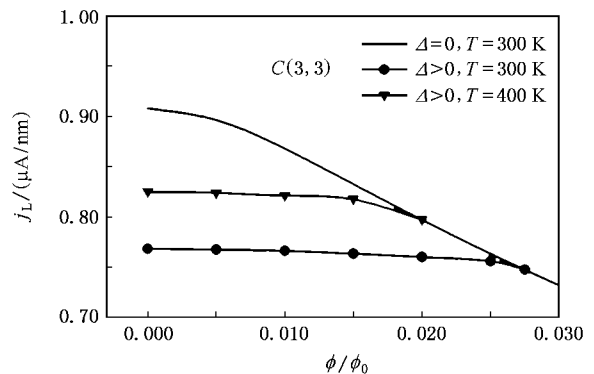


图 5 $(3, 3)$ 碳纳米管在不同温度下, 考虑 Peierls 相变时发射电流随磁场的变化关系

4. 结 论

从物理的角度看, Peierls 相变会扩大在费米面附近的能隙, 从而导致碳管的金属—半导体转变. 磁场也会改变能带结构, 导致碳管的金属—半导体转

变, 因此, 存在磁场和 Peierls 相变对碳管能带结构影响的竞争. 而发射电流密度依赖于费米面附近的态密度. 换句话说, 磁场和 Peierls 相变对碳管的发射电流的影响是很敏感的. Peierls 相变的出现抑制了碳管的场发射电流密度.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* (London) **354** 56
Iijima S , Ichihashi T 1993 *Nature* (London) **363** 603
- [2] de Heer W A , Chatelain A , Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179
- [3] Bonard J R , Dean K A , Coll B F , Kilinke C 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 197602
- [4] Rao A M , Jacques D , Haddon R C , Zhu W , Brwer C , Jin S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3813
- [5] Huang N Y , She J C , Chen J , Deng S Z , Xu N S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 075501
- [6] Sun J P , Zhang Z X , Hou S M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1805 (in Chinese) [孙建平、张兆祥、侯士敏等 2001 物理学报 **50** 1805]
- [7] Liang S D , Huang N Y , Chen L , Deng S Z , Xu N S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245301
- [8] 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]
- [9] Zhang Z X , Zhang G M , Hou S M *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1282 (in Chinese) [张兆祥、张耿民、侯士敏等 2003 物理学报 **52** 1282]
- [10] Peierls R E 1955 *Quantum Theory of Solids* (London : Oxford University Press) p108
- [11] Zhang H Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 936 (in Chinese) [张红群 2000 物理学报 **49** 936]
- [12] Zhang H Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1162 (in Chinese) [张红群 2004 物理学报 **53** 1162]
- [13] Connétable D , Rignanese G M , Charlie J C , Blase X 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 15503
- [14] Huang N Y , Liang S D , Deng S Z , Xu N S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 75412
- [15] Saito R , Dresselhaus G , Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London : Imperial College Press)
- [16] Harigaya K 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12071
- [17] Su W P , Schrieffer J R , Heeger A J 1980 *Phys. Rev. B* **22** 2099
- [18] Krishnan A , Dujardin E , Ebbesen T W , Yianilos P N , Treacy M M J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14013
- [19] Yao N , Lordi V 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 1941
- [20] Liang S D , Huang N Y , Deng S Z , Xu N S 2006 *J. Vac. Sci. Tech. B* **24** 983
- [21] Gadzuk J W , Plummer E W 1973 *Rev. Mod. Phys.* **45** 487

Peierls phase transition and field emission of carbon nanotubes in a magnetic field^{*}

Sun Hai-Jun Liang Shi-Dong[†]

(*School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China*)

(Received 11 April 2007 ; revised manuscript received 20 July 2007)

Abstract

Using the tight-binding approach with the WKB method, we study the Peierls phase transition of the single-wall carbon nanotube and the field emission in a magnetic field along the tube axis. We find that the Peierls phase transition may occur above room temperature, which induces an energy gap near the Fermi level, leading to the metal-semiconducting phase transition of the carbon nanotubes. The Peierls distortion of the carbon nanotubes suppresses the field emission current. The Peierls distortion may be modified by the magnetic field applied along the tube axis. The energy band structure of the carbon nanotubes depends on the competition between the Peierls distortion and the magnetic field effect, which affects the field emission current of the carbon nanotubes.

Keywords : field emission, carbon nanotube, Peierls phase transition

PACC : 7970, 6146, 7130

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90306016, 50572123), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. 04009729, 06023084).

[†] E-mail: stslsd@mail.sysu.edu.cn