

自旋轨道耦合作用对碳纳米管 电子能带结构的影响*

杨杰¹⁾ 董全力^{1)†} 江兆潭²⁾ 张杰^{1)‡}

1) (中国科学院物理研究所光物理重点实验室, 北京 100190)

2) (北京理工大学理学院物理系, 北京 100081)

(2010年7月23日收到; 2010年11月2日收到修改稿)

本文考虑自旋轨道耦合作用的情况下, 采用紧束缚近似螺旋对称模型计算了单壁碳纳米管的电子能带结构. 研究发现: 对于 Armchair 型单壁碳纳米管, 自旋轨道耦合作用和弯曲效应共同导致了费米面 Dirac 点附近电子能带结构的能隙; 对于 Zigzag 型和手性单壁碳纳米管, 自旋轨道耦合作用使得电子最高占据态和最低未占据态产生能级劈裂, 能级劈裂的大小不但与碳纳米管的直径和手性角密切相关, 而且相对于费米面是不对称的; 根据指数 (n, m) 可以将 Zigzag 型和手性单壁碳纳米管分为金属性碳纳米管 ($\nu=0$)、第一类半导体性碳纳米管 ($\nu=-1$) 和第二类半导体性碳纳米管 ($\nu=1$) 三类, 并呈现出与光学跃迁能极其类似的族效应. 计算研究结果可以比较好地解释实验结果.

关键词: 单壁碳纳米管, 自旋轨道耦合, 紧束缚近似螺旋对称模型

PACS: 52.50.Jm, 52.25.-b, 61.48.De

1. 引言

自从 Iijima^[1] 在 1991 年发现了碳纳米管以来, 碳纳米管一直受到人们广泛的关注和研究^[2-7]. Saito 等人^[8,9] 率先采用 π 带最近邻紧束缚近似模型系统地研究了单壁碳纳米管的电子结构, 该模型不足之处就是忽略了弯曲效应对碳纳米管电子能带结构的影响. Popov 等人^[10,11] 采用紧束缚近似螺旋对称模型更精确地给出了直径约为 0.5 nm 的单壁碳纳米管 (5,0), (3,3) 和 (4,2) 的电子能带结构.

由于碳纳米管独特的物理性质, 以及可以设计制作与自旋相关的纳米器件的巨大应用前景, 基于碳纳米管的自旋电子学成为一个非常吸引人的领域^[12-19]. 在自旋电子器件中, 人们希望电子自旋的取向尽量不受电子轨道运动的干扰, 以确保自旋信息可以传播更远的距离. 然而长期以来, 碳纳米管材料中的电子自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 作用被认为是非常微弱的^[20]. 但最近来自

Kuemmeth^[21] 研究小组的实验结果表明, 碳纳米管中的电子自旋轨道耦合作用会破坏电子的四度简并态和电子-空穴的对称性. 但到目前为止, 有关该实验的理论解释尚不多见^[17,19,22]. Chico 等人^[17] 采用 Slater-Koster 紧束缚近似模型计算指出自旋轨道耦合效应根据碳纳米管指数 (n, m) 可以分为三类. Zhou^[19] 所在的课题组采用第一性原理研究了自旋轨道耦合作用对碳纳米管能带结构的影响, 推测出 Kuemmeth^[21] 的实验中所采用的样品可能是类 Armchair 型第二类半导体型碳纳米管. Izumida 等人^[22] 通过采用有效哈密顿模型给出了自旋轨道耦合作用产生的能级劈裂与碳纳米管直径和手性角的依赖关系.

本文通过采用非正交和正交紧束缚近似螺旋对称模型, 考虑电子自旋轨道耦合作用, 系统地研究了单壁碳纳米管的电子能带结构. 电子自旋轨道耦合作用不但破坏了 Armchair 型碳纳米管电子能带的四度简并态, 还破坏了于 Zigzag 型和手性单壁碳纳米管电子的最高占据态 (hole) 的能级劈裂和最

* 国家自然科学基金 (批准号: 10774184, 10974015, 11074292) 和国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2007CB815101) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qldong@aphy.iphy.ac.cn

‡ 通讯联系人. E-mail: jzhang@sju.edu.cn

低未占据态 (electron) 的能级劈裂的对称性.

2. 自旋轨道相互作用下的紧束缚近似螺旋对称模型

单壁碳纳米管可以看做是由单层石墨卷曲而成的. 手性矢量 \mathbf{C}_h 给出单壁碳纳米管的结构特征 $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$, 波矢 \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 由石墨烯片层晶胞确定, (n, m) 表征每个碳纳米管 (n, m) 的几何结构. 碳纳米管分为非手性 ($m = 0$ 或者 $m = n$) 和手性 ($0 < m < n$) 两类, 而对于非手性结构又可以分为 Zigzag 型 ($m = 0$) 和 Armchair 型 ($m = n$) 碳纳米管. 在石墨片层上, 未卷成碳纳米管的晶胞为波矢 \mathbf{C}_h 和 \mathbf{T} 所包围的矩形. 平移矢量 \mathbf{T} 由式给出: $\mathbf{T} = (2m + n)\mathbf{a}_1/d_R - (2n + m)\mathbf{a}_2/d_R$ 并且 $T = |\mathbf{T}|$, 式中 $d_R = \text{gcd}(2n + m, 2m + n)$ 为整数 $2n + m$ 和 $2m + n$ 的最大公约数.

在螺旋对称紧束缚近似模型中, 一个原胞中包含两个不同的碳原子 $A(B)$, 每个碳原子的电子波函数为四个轨道 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 基矢的线性组合, 通过对碳原子 $A(B)$ 进行旋转和平移操作, 就可以得到碳纳米管一个平移周期内所有碳原子的电子波函数. 电子波函数 $\psi_{\eta k}(\mathbf{r})$ 可以由布洛赫波函数 $\phi_{\eta k}(\mathbf{r})$ 展开 (k 的取值范围是 $-\pi/T \leq k \leq \pi/T$, 为沿碳纳米管轴向的波矢)

$$\psi_{\eta k}(\mathbf{r}) = \sum_r c_{\eta kr} \phi_{\eta kr}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

其中 $\eta = 1(2)$ 为碳原子 $A(B)$, $r = 2s, x, y, z$ 为 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 原子轨道, $c_{\eta kr}$ 为线性组合系数. 当考虑自旋轨道耦合作用时, 布洛赫波函数 $\phi_{\eta k}(\mathbf{r})$ 由原子轨道波函数 $\zeta_{\eta kl}(\mathbf{r})\chi_l$ 线性组合而成, 即

$$\phi_{\eta k\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_l e^{ikz_l + i\mu\theta_l} \zeta_{\eta kl}(\mathbf{r}) \chi_l^{[22]}. \quad (2)$$

其中 N_c 为元胞的个数, $\sigma = +1(-1)$ 表示电子自旋方向朝上(下), z_l 和 θ_l 为第 l 个元胞从第 0 个元胞开始沿轴向的平移量和沿圆周方向的旋转量, $l = 0, 1, \dots, N_c - 1$, $\mu = l + 1/2$, $|\chi_l\rangle = \exp(-i\sigma\theta_l/2)$ $|\chi_\sigma\rangle$ 为自旋轨道耦合波函数. 在紧束缚近似螺旋对称模型中, 系统总哈密顿量算符可以写为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{so}}, \quad (3)$$

\hat{H}_0 是纯净碳纳米管的哈密顿算符

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \quad (4)$$

\hat{H}_{so} 是自旋轨道耦合作用的哈密顿算符

$$\hat{H}_{\text{so}} = \frac{V_{\text{so}}}{2} \sum_l \mathbf{L}_l \cdot \mathbf{s}^{[22]}, \quad (5)$$

其中 m 为电子的质量, $V(\mathbf{r})$ 为周期势; \mathbf{L}_l 和 \mathbf{s} 分别为电子的轨道角动量和自旋角动量, V_{so} 为电子自旋轨道耦合常数. 电子的薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi_{\eta k}(\mathbf{r}) = E_{\eta k} \psi_{\eta k}(\mathbf{r}). \quad (6)$$

将(1)式和(3)式代入(6)式中, 经过化简可得到如下的久期方程:

$$\det(H - E_{\eta kl}S) = 0, \quad (7)$$

其中 $E_{\eta kl}$ 为电子波函数 $\psi_{\eta k}(\mathbf{r})$ 对应能量, H 和 S 分别为 16×16 的哈密顿矩阵和重叠积分矩阵. 纯净碳纳米管的哈密顿量矩阵元为

$$H_{0,kl,\eta\sigma r,\eta'\sigma' r'} = \sum_l e^{ikz_l + i\mu\theta_l} \times e^{i\frac{1-\sigma}{2}\theta_l} H_{0,\eta\sigma r,\eta'\sigma' r'}^{[10,11]}, \quad (8)$$

$$H_{0,\eta r,\eta' r'} = \langle \zeta_{\eta r}(\mathbf{r}) | \hat{H}_0 | \zeta_{\eta' r'}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (9)$$

自旋轨道耦合作用下, 碳原子 $A(B)$ ($\eta = 1(2)$) 的哈密顿量非零矩阵元^[23] 为

$$\langle \chi_\sigma | \langle \zeta_{p_x}(\mathbf{r}) | \hat{H}_{\text{so}} | \zeta_{p_y}(\mathbf{r}) \rangle | \chi_\sigma \rangle = \mp iV_{\text{so}}/2, \quad (10)$$

$$\langle \chi_\sigma | \langle \zeta_{p_x}(\mathbf{r}) | \hat{H}_{\text{so}} | \zeta_{p_z}(\mathbf{r}) \rangle | \chi_{-\sigma} \rangle = \pm V_{\text{so}}/2, \quad (11)$$

$$\langle \chi_\sigma | \langle \zeta_{p_y}(\mathbf{r}) | \hat{H}_{\text{so}} | \zeta_{p_z}(\mathbf{r}) \rangle | \chi_{-\sigma} \rangle = -iV_{\text{so}}/2. \quad (12)$$

整个系统总的哈密顿量矩阵元为

$$H_{kl,\eta\sigma r,\eta'\sigma' r'} = H_{0,kl,\eta\sigma r,\eta'\sigma' r'} + H_{\text{so},kl,\eta\sigma r,\eta'\sigma' r'}. \quad (13)$$

整个系统的重叠积分矩阵元为

$$S_{kl,\eta\sigma r,\eta'\sigma' r'} = \sum_l e^{ikz_l + i\mu\theta_l} \times e^{i\frac{1-\sigma}{2}\theta_l} S_{\eta\sigma r,\eta'\sigma' r'}^{[10,11]}, \quad (14)$$

$$S_{\eta r,\eta' r'} = \langle \zeta_{\eta r}(\mathbf{r}) | \zeta_{\eta' r'}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (15)$$

当不考虑自旋轨道耦合作用时, 哈密顿矩阵元 $H_{0,\eta r,\eta' r'}$ 和重叠积分矩阵元 $S_{0,\eta r,\eta' r'}$ 可以由 Porezag 等^[24] 的计算结果得到.

3. 结果讨论

3.1. Armchair 型单壁碳纳米管的电子能带结构

在没有磁场存在的情况下, 图 1 给出了采用非正交紧束缚^[11] (nonorthogonal tight binding, NTB) 近似螺旋对称模型计算的 (8,8) Armchair 型单壁碳纳米管的电子能带结构. 右图给出的是费米面附近的

电子能带结构放大图. 在计算过程中, 选取自旋轨道耦合常数大小为 $V_{SO} = 6 \text{ meV}$. 当不考虑自旋轨道耦合作用时, Armchair 型碳纳米管的最低未占据态能级与最高占据态能级交叠在费米面上的 Dirac 点, 如图 1 插图的虚线所示. 这说明碳纳米管的电子能级是四度简并, 包括电子自旋的二度简并和电子轨道的二度简并. 当考虑自旋轨道耦合作用时, (8, 8) Armchair 型碳纳米管在 Dirac 点附近出现了大小为 0.49 meV 的能隙, 如图 1 插图的实线所示. 说明自旋轨道耦合作用破坏了 (8, 8) Armchair 型碳纳米管的费米面上 Dirac 点附近电子轨道二度简并态. 这是因为通常磁场为 0 的情况下, 电子的自旋二度简并态不会受到破坏. 另一方面, 当考虑自旋轨道耦合作用时, Yao 等人^[25] 采用第一性原理, 计算给出了单层石墨烯费米面附近 π 电子态能级劈裂大小为 $0.8 \times 10^{-3} \text{ meV}$, 而 σ 电子态的能级劈裂大小为 9.0 meV . 单层石墨烯弯曲卷成碳纳米管后, π 电子态和 σ 电子态会发生电子轨道杂化, 这样使得碳纳米管 Dirac 点附近的能级劈裂介于单层石墨烯 π 电子态能级劈裂和 σ 电子态能级劈裂之间.

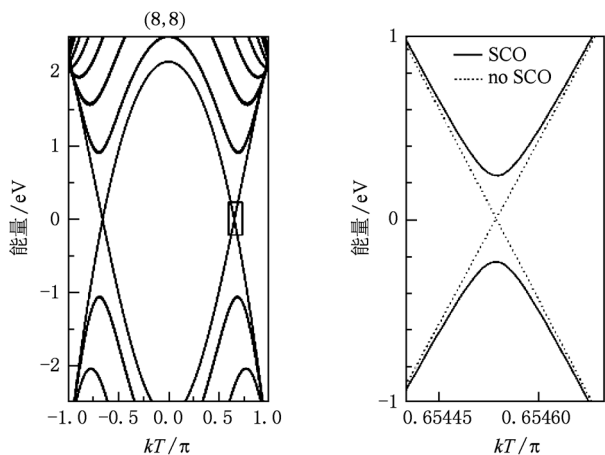


图 1 自旋轨道耦合相互作用下, Armchair 型碳纳米管 (8, 8) 的电子能带结构图. 自旋轨道耦合常数为 $V_{SO} = 6 \text{ meV}$. 右图给出的是费米面 Dirac 点附近的能级放大图 (方框所示), 实线表示考虑自旋轨道耦合作用, 虚线表示不考虑自旋轨道耦合作用. 费米面上的能级为 0 meV

图 2 空心菱形给出了非正交紧束缚近似螺旋对称模型计算的 (4, 4), (8, 8) 及 (12, 12) 三种 Armchair 型碳纳米管在 Dirac 点附近的能隙随自旋轨道耦合常数 V_{SO} 的变化关系. 当不考虑自旋轨道耦合作用即 $V_{SO} = 0 \text{ meV}$ 时, 费米面附近的电子轨道简并得以保存, 同时电子自旋简并未被破坏, 使得

三种 Armchair 型碳纳米管在 Dirac 点附近不存在能隙. 随着自旋轨道耦合常数 V_{SO} 从零开始增加, (4, 4), (8, 8) 及 (12, 12) 三种 Armchair 型碳纳米管在 Dirac 点附近的能带开始出现间隙, 并且能隙变得越来越大, 这说明自旋轨道耦合作用对 Armchair 型碳纳米管的轨道简并的破坏程度越来越大. 另外, 由于直径较小的碳纳米管的表面曲率较大, π 电子态和 σ 电子态的电子轨道杂化程度相对较强, 因此自旋轨道耦合作用随着碳纳米管直径的变大而变小. 当自旋轨道耦合常数分别为 6 meV , 12 meV 和 18 meV 时, 图 2 给出的 (4, 4), (8, 8) 及 (12, 12) 三种 Armchair 型碳纳米管的能隙中 (4, 4) 碳纳米管的能隙最大.

同时, 图 2 中实心菱形给出了重叠积分矩阵为单位阵的正交紧束缚^[11] (orthogonal tight binding, OTB) 近似螺旋对称模型下的计算结果. (4, 4), (8, 8) 及 (12, 12) 三种 Armchair 型碳纳米管 Dirac 点附近的能隙同样随着 V_{SO} 的变大而变大. 对于相同的 V_{SO} , 非正交螺旋对称模型的 Dirac 点附近的能隙要小于正交紧束缚螺旋对称模型的计算结果, 这说明重叠积分矩阵的非对角元会使得的 Armchair 型碳纳米管在 Dirac 点附近的能隙变小. 从图 2 中还可以发现, 两种模型计算结果的差值随着随着 V_{SO} 增加而变大.

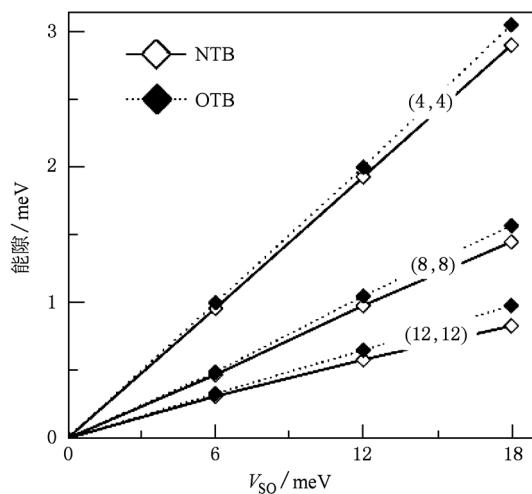


图 2 (4, 4), (8, 8), (12, 12) 三种 Armchair 型碳纳米管 Dirac 点附近能隙随自旋轨道耦合常数 V_{SO} 的变化. 实心菱形和空心菱形分别为正交和非正交紧束缚近似螺旋对称模型的计算结果

图 3 给出了从 (4, 4) 到 (15, 15) Armchair 型碳纳米管在自旋轨道耦合作用下的费米面 Dirac 点附近的能隙随碳纳米管直径的变化关系. 实心菱形和

空心菱形分别为正交紧束缚近似和非正交紧束缚近似螺旋对称模型的计算结果. 自旋轨道耦合常数为 $V_{so} = 6$ meV. (4, 4) Armchair 碳纳米管的非正交模型和正交模型的 Dirac 点附近的能隙大小分别为 0.96 meV 和 1.0 meV, 大约是 (15, 15) Armchair 型碳纳米管能隙大小 0.25 meV 和 0.26 meV 的 4 倍, 说明 Dirac 点附近的能隙随着碳纳米管直径的变大而变小. 因此自旋轨道耦合作用对 Dirac 点附近能隙的影响是存在弯曲效应的, 即碳纳米管直径越大, 能隙越小, 弯曲效应也就越弱. 综合图 2 和图 3, 可以看出, Armchair 型碳纳米管 Dirac 点附近的能隙 E_{gap} 满足以下关系:

$$E_{gap} = \kappa \frac{V_{so}}{d}, \quad (16)$$

其中 κ 为一个常数, V_{so} 为自旋轨道耦合常数, d 为碳纳米管的直径. 所以, Armchair 型碳纳米管费米面 Dirac 点附近的能隙是由自旋轨道耦合作用和弯曲效应共同引起的.

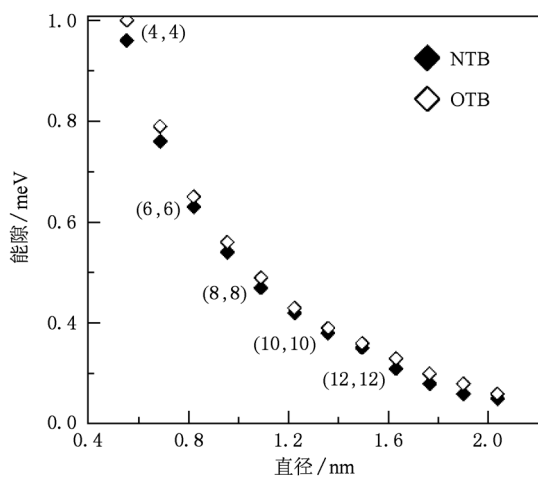


图 3 自旋轨道耦合作用下, 从 (4, 4) 到 (15, 15) Armchair 型碳纳米管的能隙随碳纳米管直径的变化关系图. 自旋轨道耦合常数为 $V_{so} = 6$ meV. 实心菱形和空心菱形分别为正交紧束缚和非正交紧束缚近似螺旋对称模型的计算结果

3.2. Zigzag 型单壁碳纳米管的电子能带结构

在考虑弯曲效应的情况下, 手性角为 $\theta = 0^\circ$ 的 Zigzag 型 $(n, 0)$ ($n = 3p \pm \nu$ (p 为整数)) 碳纳米管可以分为两类, 即半金属性 Zigzag 型碳纳米管和半导体性 Zigzag 型碳纳米管, 前者满足 $\nu = 0$, 而后者满足 $\nu = \pm 1$. 半金属性碳纳米管的费米面附近的最低未占据态能级和最高占据态能级之间存在大小为几十个 meV 的能隙. 半导体性碳纳米管的最低未占

据态能级和最高占据态能级之间是存在大小为几个 eV 的较大带隙. Kuemmeth^[21] 小组研究了单壁碳纳米管的能级结构, 发现最低未占据态能级劈裂大于最高占据态能级劈裂, 因此我们有必要研究 Zigzag 型碳纳米管的能级结构.

图 4(a) 给出了 Zigzag 型碳纳米管 (12, 0) 的电子能级结构, 图 4(b) 和 (c) 分别给出的是费米面附近的最低未被占据态能级和最高占据态能级的放大图. 自旋轨道耦合常数为 $V_{so} = 6$ meV. 当不考虑自旋轨道耦合作用时, (12, 0) Zigzag 型碳纳米管费米面附近的最低未占据态能级 (如图 4(b) 虚线所示) 和最高占据态能级 (如图 4(c) 虚线所示) 都是四度简并的. 并且两能级间存在大小约为 23 meV 的能隙, 说明 (12, 0) 是半金属性碳纳米管. 当考虑自旋轨道耦合作用时, (12, 0) Zigzag 型碳纳米管最低未占据态能级劈裂接近于 0 (如图 4(b) 实线所示), 最高占据态能级劈裂大小为 1.087 meV (如图 4(c) 实线所示), 并且能级是二度简并的, 这是由于碳纳米管电子的轨道二度简并已经被电子自旋轨道耦合作用所破坏, 并且电子的自旋二度简并得以保存. 同时还可以看出, Zigzag 型碳纳米管 (12, 0) 的最低未被占据态的能级劈裂远小于最高占据态的能级劈裂.

图 5 给出了 (9, 0), (12, 0), (15, 0) 三种 Zigzag 型碳纳米管的费米面附近的最低未占据态能级劈裂和最高占据态能级劈裂随自旋轨道耦合常数 V_{so} 的变化关系. 图示中三角形 (虚线) 和圆形 (实线) 分别为正交紧束缚近似和非正交紧束缚近似螺旋对称模型的计算结果. 当 $V_{so} = 0$ meV 时, 碳纳米管的电子轨道简并和电子自旋简并未被破坏, 使得三种 Zigzag 型碳纳米管的最低未占据态和最高占据态在费米面附近不存在能级劈裂. 随着 V_{so} 从零开始增加, (9, 0), (12, 0), (15, 0) 三种 Zigzag 型碳纳米管在费米面附近的最高占据态能级开始劈裂, 并且能级劈裂越来越大, 但是最低未占据态能级劈裂并未随着 V_{so} 的变大而发生变化. 这说明随着 V_{so} 增加, 自旋轨道耦合作用对 Zigzag 型单壁碳纳米管的电子轨道简并的破坏程度越来越大. 由于较大直径的碳纳米管的表面曲率较小, 自旋轨道耦合作用相对较弱, 因此, 在 V_{so} 相同的情况下, 图 5 中给出的 (9, 0) 碳纳米管费米面附近最高占据态的能级劈裂最大.

同时, 正交紧束缚近似螺旋对称模型下的计算结果也由图 5 中的三角形 (虚线) 给出. (9, 0), (12,

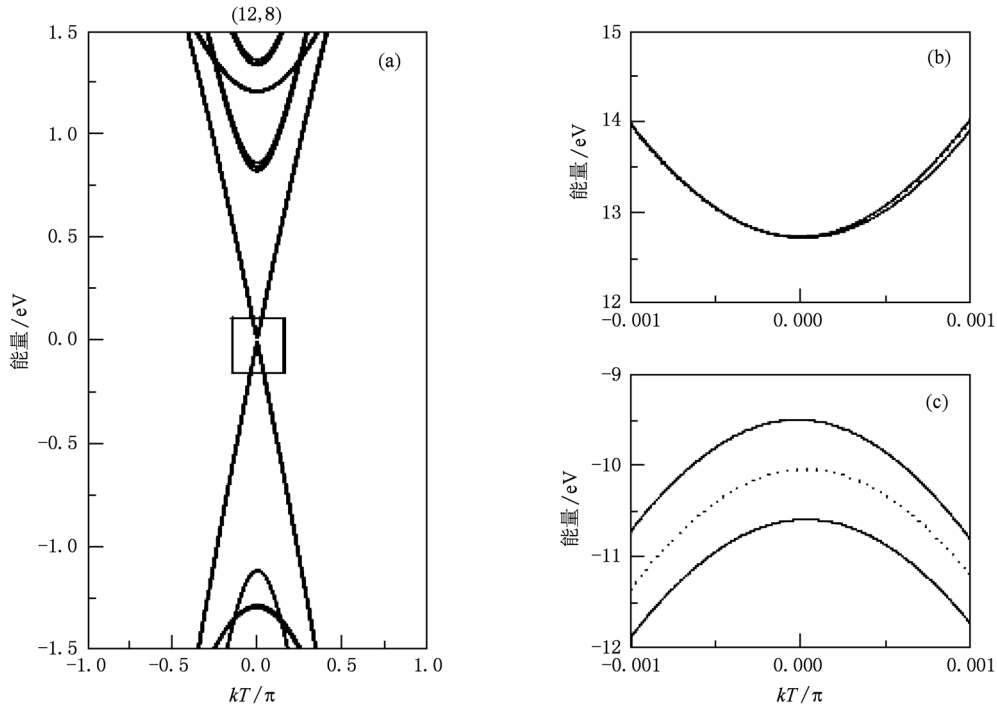


图4 (a)为锯齿型碳纳米管(12,0)的电子能级结构图。(b)和(c)分别给出的是费米面附近的最低未占据态和最高占据态能级放大图(方框所示),实线为存在电子自旋轨道耦合作用,虚线为不存在电子自旋轨道耦合作用.自旋轨道耦合常数为 $V_{SO} = 6 \text{ meV}$

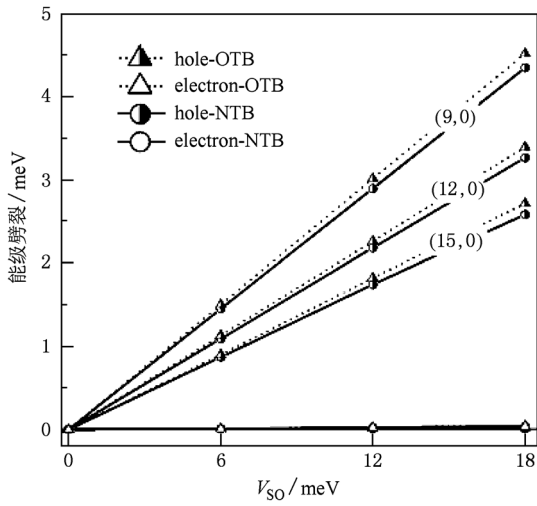


图5 (9,0), (12,0), (15,0)三种 Zigzag 型碳纳米管的最低未占据态 (electron) 能级劈裂和最高占据态 (hole) 能级劈裂随自旋轨道耦合常数 V_{SO} 的变化. 图示中三角形 (虚线) 和圆形 (实线) 分别为正交紧束缚近似和非正交紧束缚近似螺旋对称模型的计算结果

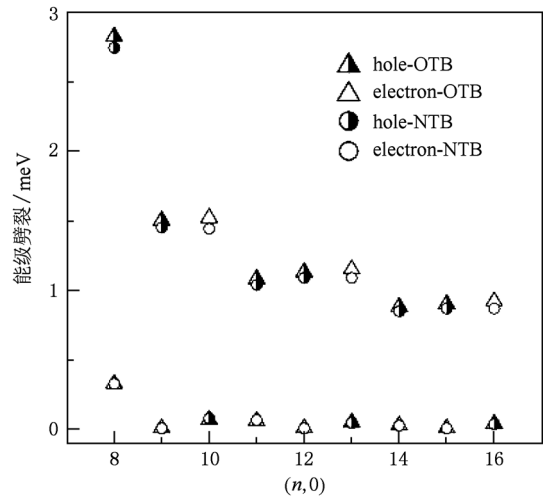


图6 从(8,0)到(16,0)的 Zigzag 型碳纳米管的最低未占据态 (electron) 和最高占据态 (hole) 能级劈裂随不同直径的碳纳米管指数 $(n,0)$ 的变化关系图. 图中三角形和圆形分别为正交紧束缚近似和非正交紧束缚近似螺旋对称模型的结果. 自旋轨道耦合常数为 $V_{SO} = 6 \text{ meV}$

0), (15,0)三种 Zigzag 型碳纳米管在费米面附近的最高占据态的能级劈裂随着 V_{SO} 变大而变大,但是最低未占据态能级劈裂随着 V_{SO} 的变化几乎不发生

变化. 对于相同的 V_{SO} ,非正交螺旋对称模型的费米面附近的最高占据态能级劈裂要小于正交紧束缚螺旋对称模型的计算结果,这说明重叠积分矩阵的

非对角元会使得 Zigzag 型碳纳米管最高占据态的能级劈裂变小.

当考虑自旋轨道耦合作用时,图 6 给出了 (8, 0) 到 (16, 0) 的 Zigzag 型碳纳米管费米面附近的最低未占据态的能级劈裂和最高占据态的能级劈裂随不同直径的碳纳米管指数 ($n, 0$) 的变化关系. 图中三角形和圆形分别为正交紧束缚近似和非正交紧束缚近似螺旋对称模型的计算结果. 从图 6 中可以看出,费米面附近最低未占据态能级劈裂和最高占据态的能级劈裂确实是不相同的,并且最低未占据态的能级劈裂也不总是小于最高占据态的能级劈裂. 事实上, Zigzag 型碳纳米管的最低未占据态的能级劈裂和最高占据态的能级劈裂中总有一个比

较大 (约为 1 meV), 一个比较小 (接近于 0 meV). 对于半金属性 ($\nu = 0$) 和第一类半导体性 ($\nu = -1$) Zigzag 型碳纳米管,费米面附近最高占据态的能级劈裂要比最低未占据态的能级劈裂大得多. 然而,对于第二类半导体性 ($\nu = 1$) Zigzag 型碳纳米管,费米面附近的最高占据态的能级劈裂要比最低未占据态的能级劈裂小得多. 最低未占据态的能级劈裂和最高占据态的能级劈裂随着碳纳米管的指数 ($n, 0$) 的变化呈现大小为 3 的周期性变化. 因此,自旋轨道耦合作用对 Zigzag 型碳纳米管电子能带结构的影响可以归结为三种情况:半金属性 ($\nu = 0$)、第一类半导体性 ($\nu = -1$) 和第二类半导体性 ($\nu = 1$), 呈现出与光学跃迁能类似的族行为^[11].

表 1 不同类型的手性单壁碳纳米管 (n, m) 的最低未占据态能级劈裂和最高占据态能级劈裂. 自旋轨道耦合常数为 $V_{SO} = 6$ meV

(n, m)	碳纳米管的半径/Å	碳纳米管的手性角/(°)	ν^a	最低未占据态能级劈裂/meV	最高占据态能级劈裂/meV	比值 R^b
(9, 1)	3.76979	5.20	-1	0.22	1.24	0.18
(9, 2)	4.00221	9.83	1	1.54	0.06	25.7
(9, 3)	4.26360	13.89	0	0.26	1.12	0.23
(9, 4)	4.54111	17.48	-1	0.37	0.87	0.43
(9, 5)	4.83577	20.63	1	0.96	0.25	3.84
(9, 6)	5.14211	23.41	0	0.38	0.72	0.53
(9, 7)	5.46270	25.87	-1	0.48	0.55	0.87
(9, 8)	5.78621	28.05	1	0.62	0.39	1.59
(10, 1)	4.15773	4.71	0	0.04	1.34	0.03
(10, 2)	4.38985	8.95	-1	0.21	1.22	0.17
(10, 3)	4.64183	12.73	1	1.26	0.12	10.5
(10, 4)	4.91413	16.10	0	0.24	1.08	0.22
(10, 5)	5.20264	19.1	-1	0.34	0.73	0.47
(10, 6)	5.50227	21.79	1	0.74	0.28	2.64
(10, 7)	5.81458	24.18	0	0.37	0.65	0.57
(10, 8)	6.13476	26.33	-1	0.46	0.51	0.90
(10, 9)	6.46207	28.25	1	0.52	0.36	1.45
(11, 1)	4.54295	4.31	1	1.41	0.02	70.5
(11, 2)	4.77461	8.21	0	0.08	1.16	0.07
(11, 3)	5.02440	11.74	-1	0.21	0.85	0.25
(11, 4)	5.29012	14.92	1	1.03	0.15	6.87
(11, 5)	5.57143	17.78	0	0.24	0.81	0.29
(11, 6)	5.86752	20.36	-1	0.32	0.63	0.51
(11, 7)	6.16748	22.68	1	0.68	0.31	2.19
(11, 8)	6.48677	24.79	0	0.35	0.58	0.61
(11, 9)	6.80415	26.69	-1	0.41	0.47	0.87
(11, 10)	7.13728	28.42	1	0.48	0.34	1.42

a) $n - m = 3p \pm \nu$ (p 为整数), $\nu = 0$ 为半金属性(考虑弯曲效应的影响)碳纳米管, $\nu = -1$ 为第一类半导体性碳纳米管和 $\nu = 1$ 为第二类半导体性碳纳米管; b) 比值 R 为最低未占据态能级劈裂与最高占据态能级劈裂之间的比值大小.

3.3. 手性单壁碳纳米管的电子能带结构

接下来,研究自旋轨道耦合作用对手性碳纳米管电子能带结构的影响.上面提到的自旋轨道耦合作用导致 Zigzag 型碳纳米管的最低未占据态能级劈裂和最高占据态能级劈裂的不对称性和族效应同样会在手性碳纳米管中存在.表 1 给出了采用非正交紧束缚近似螺旋对称模型计算的 27 种手性单壁碳纳米管的最低未占据态和最高占据态的能级劈裂.从表 1 第七列的最低未占据态能级劈裂与最高占据态能级劈裂之间的比值 R 可以看出,手性单壁碳纳米管的最低未占据态能级劈裂和最高占据态能级劈裂也是不对称的,并且也具有与 Zigzag 型单壁碳纳米管相似的家庭效应.半金属性($\nu = 0$)和第一类半导体性($\nu = -1$)碳纳米管的最低未占据态能级劈裂总要小于最高占据态能级劈裂,比值 R 随着手性角的变大而变大,并且越来越接近 1.同样,第二类半导体性($\nu = 1$)碳纳米管的最低未占据态能级劈裂总要大于最高占据态能级劈裂,比值 R 随着手性角的变大而变小,也是越来越接近 1.因此,三种类型的手性碳纳米管能级劈裂的对称性随着手性角的变大而变小.

4. 与实验和理论结果进行比较

最后,将我们的计算结果与 Kuemmeth^[21] 的实验测量结果进行比较.试验中测得碳纳米管最低未占据态的能级劈裂和最高占据态的能级劈裂大小分别为 0.37 meV 和 0.21 meV,从表 1 可以看出只有第二类半导体性碳纳米管的最低未占据态能级劈裂大于最高占据态的能级劈裂,因此可以断定实验中所采用的样品为第二类半导体性单壁碳纳米管.从表 1 还可以看到类 Armchair 型碳纳米管(9, 8), (10, 9) 和 (11, 10) 的比值 R 分别为 1.59, 1.45 和 1.42,与实验得到的结果 $R = 1.76$ 非常接近,因此可以进一步断定试验中所采用的样品可能为类 Armchair 型第二类半导体性碳纳米管.但是,计算过

程中采用的自旋轨道耦合常数 $V_{so} = 6$ meV 是由单个碳原子得到的^[23],不一定完全适用于碳纳米管结构,并且不同的单壁碳纳米管的自旋轨道耦合常数或许也是不同的.更加精确的自旋轨道耦合常数,还需要进一步的实验来验证.

当 $V_{so} = 12$ meV 时,Zhou 等人^[19]采用第一性原理计算给出了(10,10)Armchair 型碳纳米管的 Dirac 点附近的能隙大小为 0.653 meV 和(15,0)Zigzag 型碳纳米管最高占据态费米面附近的能级劈裂大小为 1.469 meV.当 $V_{so} = 12$ meV 时,本文采用非正交紧束缚近似螺旋对称模型的对应计算结果分别为 0.78 meV,1.78 meV.当 $V_{so} = 6$ meV 时,本文采用非正交紧束缚近似螺旋对称模型的对应计算结果分别为 0.38 meV,0.87 meV.由于能级劈裂随着 V_{so} 增大而变大,因此两种方法的计算的结果符合的比较. Zhou 等人^[19]同时还推测出 Kuemmeth^[21] 的实验中所采用的样品可能是类 Armchair 型第二类半导体型碳纳米管,这也与我们的推测结果相同.

5. 结 论

本文采用紧束缚近似螺旋对称模型,系统地研究了电子自旋轨道耦合作用对单壁碳纳米管电子能带结构的影响.结果表明:电子自旋轨道耦合作用破坏了 Armchair 型碳纳米管电子能带的四度简并态,在费米面 Dirac 点附近产生很小的能隙,并且该能隙随碳纳米管的直径变大而变小;对于 Zigzag 型和手性单壁碳纳米管,电子自旋轨道作用使得电子的最高占据态(hole)的能级劈裂和最低未占据态(electron)的能级劈裂不对称,并且能级劈裂的大小与碳纳米管的直径和手性角有密切关系;非 Armchair 型碳纳米管费米面附近的能级劈裂具有族效应,根据指数(n, m)可以将碳纳米管分为三类.计算得到结果可与第一性原理计算结果具有一致性均可以较好地解释 Kuemmeth 的实验现象.

[1] Iijima S 1991 *Nature* (London) **354** 56

[2] Mintmire J M, Dunlap B I, White C T 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 631

[3] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68**

1579

[4] Ouyang M, Huang J, Cheung C L, Lieber C M 2001 *Science* **292** 7302

[5] 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]
- [6] 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]
- [7] Mei L W, Zhang Z H, Ding K H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1971 (in Chinese) [梅龙伟、张振华、丁开和 2009 物理学报 **58** 1971]
- [8] Satio R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204
- [9] Satio R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1804
- [10] Popov V N 2004 *New J. Phys.* **6** 17
- [11] Popov V N, Henrard 2004 *Phys. Rev. B* **70** 115407
- [12] Ando T 2000 *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** 1757
- [13] Liang W, Bocktath M, Park H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 126801
- [14] Jarillo-Herrero P, Kong J, van der Zant H S J, Dekker C, Kouwenhoven L P, Franceschi S D 2005 *Nature (London)* **434** 484
- [15] Jarillo-Herrero P, Kong J, van der Zant H S J, Dekker C, Kouwenhoven L P, Franceschi S D 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 186806
- [16] Chico L, Lopez-Sancho M P, Munoz M C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 176402
- [17] Chico L, Lopez-Sancho M P, Munoz M C 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235423
- [18] Huertas-Hernando D, Guinea F, Brataas A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 155426
- [19] Zhou J, Liang Q F, Dong J M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 195427
- [20] Tsukagoshi, Alphenaar B W, Ago H 1999 *Nature (London)* **401** 572
- [21] Kuemmeth F, Ilani S, Ralph D, McEuen P 2008 *Nature (London)* **452** 448
- [22] Izumida W, Sato K, Saito R 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 070407
- [23] Kato T, Onari S, Inoue J 2010 *Physica E* **42** 729
- [24] Porezag D, Frauenheim Th, Köhler Th 1995 *Phys. Rev. B* **59** 12678
- [25] Yao Y G, Ye F, Qi X L, Zhang S C, Fang Z 2007 *Phys. Rev. B* **75** 041401 (R)

Electronic energy band structures of carbon nanotubes with spin-orbit coupling interaction*

Yang Jie¹⁾ Dong Quan-Li^{1)†} Jiang Zhao-Tan²⁾ Zhang Jie^{1)‡}

1) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (Department of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 23 July 2010; revised manuscript received 2 November 2010)

Abstract

Based on the symmetry adapted tight-binding model, the electronic energy band structures of single wall carbon nanotubes are calculated by considering the spin-orbit coupling interaction. The energy gaps at the Dirac point for the armchair nanotubes are formed due to the spin-orbit coupling interaction and the curvature effect. For the zigzag and chiral carbon nanotubes, the energy band splittings for the lowest unoccupied states and the highest occupied states are also formed by the spin-orbit coupling interaction. The energy splittings are not only depended on the diameter and the chiral angle of the carbon nanotubes, but also a symmetric with respect to the Fermi energy level. According to the chiral index (n, m) , different tube behaviors are grouped into three families. The numeral results are in good agreement with the experimental results.

Keywords: single wall carbon nanotubes, spin-orbit coupling, symmetry adapted tight-binding model

PACS: 52.50.Jm, 52.25.-b, 61.48.De

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774184, 10974015 and 11074292) and the National Basic Research Program of China (973 Program) (Grant No. 2007CB815101).

† Corresponding author. E-mail: qldong@aphy.iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jzhang@sju.edu.cn