

几种纳米管的电子性质 *

张 刚 段文晖 倪 军 顾秉林
(清华大学)

摘 要 利用紧束缚方法及密度泛函方法研究了几种纳米管的电子性质.

关键词 纳米管 紧束缚方法 密度泛函方法

分类号 TG383

文章编号 1005-3093(2001)01-0138-05

RESEARCH ON THE ELECTRONIC PROPERTIES OF SOME NANOTUBES

ZHANG Gang^{1,2**} DUAN Wenhui² NI Jun² GU Binglin^{1,2}

(1. Center For Advanced Study, Tsinghua University, Beijing 100084

2. Department Of Physics, Tsinghua University)

ABSTRACT The electronic properties of some nanotubes were studied by Tight Binding Method and Density Function Method in this paper.

KEY WORDS nanotubes, tight binding method, density function method

1991 年碳纳米管的发现是继 C60 之后的又一重大发现^[1]. 自此, 这种管状结构的纳米材料就引起了人们的广泛关注^[2~5]. 研究表明, C 原子的 SP² 轨道在化学键变形时的重新杂化, 使碳纳米管能同时表现出韧性和柔性. 利用其良好的弹性, 已制备出具有实际应用价值的“纳米秤”^[6]和“纳米镊子”^[7]. 碳纳米管是准一维材料, 平移不变性在轴向仍保持着, 但在柱状边界受到边界条件的约束. 在布里渊区中电子和声子的波矢在轴向上取连续值, 而在柱状边界上只能取分立值. 电子的性质与边界形状有关, 使碳纳米管成为物性随几何特征变化的特殊材料. 早期的工作沿用了研究石墨的方法, 给出了碳纳米管的能带结构和电子特性. 但这样的理论模型比较简单, 没有考虑电子间的相互作用以及杂质的影响. 用第一原理、赝势等方法计算碳纳米管的电子结构, 都较好地给出了碳纳米管的能带结构. 能带结构决定碳纳米管的光电性质. 用掺杂、反应或引入 5~7 环等方法都能改变碳纳米管原有的能带结构, 从而获得人们所需要的光学和电学性质. 根据碳纳米管的导电性随其管径和螺旋度变化这一特性, 人们设想将不同导电性的碳纳米管通过一些 5~7 环接在一起, 构成一个异质结结构, 这一结构便具有单向导电性. 碳纳米管的导电性还受缺陷、杂质等因素的影响. 碳纳米管最早的制备方法是碳棒电弧放

* 八六三计划新材料领域资助项目 863-715-010-0010. 2000 年 12 月 5 日收到初稿.

本文联系人: 张 刚, 北京市 100084, 清华大学高等研究中心

** To whom correspondence should be addressed

电法, 后来发明了制备单壁碳纳米管的激光剥离技术, 现在最有效的制备方法是化学气相沉积法 (CVD)^[8]. 用 CVD 法可以大量制备碳纳米管, 并易于实现对碳纳米管的排列和电学测量^[9], 目前许多重要实验所用的碳纳米管都是用这种方法得到的^[10,11]. 以碳纳米管为“模版”, 其它类型的纳米管, 如 BN^[12] 和 MoS₂^[13,14] 也制备出来了. 在制备这些纳米管时, 人们以碳纳米管为基, 通过化学置换的方法, 将碳原子置换为其它原子. 人们还可以利用扫描隧道显微镜 (STM) 有目的地将碳纳米管中的个别原子移走, 换上其它类型的原子, 以获得期望的性质. 本文在碳纳米管的基础上对其它类型纳米管的性质进行预测及设计.

1 理 论 基 础

先用较简单的原子轨道线形组合 (LCAO) 方法研究完整碳纳米管的能带结构和态密度, 以及碳纳米管环中的持续电流, 再用密度泛函方法研究各种不同原子掺杂对碳纳米管电子性质的影响. 首先考虑完整的碳纳米管, 只计及最近邻相互作用, 忽略 σ 轨道和 π 轨道间的耦合. 可以写出:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

其中 H 是哈密顿矩阵, E 和 Ψ 分别是本征值和本征矢. 哈密顿矩阵是考虑近邻碳原子的 $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 轨道间的相互作用后得出的. 这里需要的六个紧束缚参量采用 Herman 和 Skillman 的方法得出. armchair 型和 zigzag 型无旋碳纳米管的边界条件为^[2]:

armchair:

$$\begin{aligned} -\pi < K_y a < \pi \\ K_x &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \frac{m}{N_x} \\ m &= 1, \dots, N_x \end{aligned} \quad (2)$$

zigzag:

$$\begin{aligned} -\frac{\pi}{\sqrt{3}} < K_y a < \frac{\pi}{\sqrt{3}} \\ K_x &= \frac{2\pi}{a} \frac{m}{N_x} \\ m &= 1, \dots, N_x \end{aligned} \quad (3)$$

其中 K_y 是沿管轴方向的一维波矢, $a = \sqrt{3}d$, $d = 0.142 \text{ nm}$ 是碳纳米管中最近邻原子间距. 假设碳纳米管沿管轴方向是无限长的, 不考虑端口的影响, 因此沿管轴方向波矢是连续的, 而在绕管轴方向波矢取分立值. 在此基础上, 可以得到碳纳米管的电子结构, 并给出不同类型碳纳米管环中持续电流与穿过管环的磁通的关系以及持续电流随温度的变化^[15]. 利用基于局域密度近似 (LDA) 和原子轨道线形组合的密度泛函方法研究掺杂对碳纳米管电子性质的影响^[16,17]. 利用这种方法, 可以得到掺杂碳纳米管的态密度、费米能级、结合能, 并与纯碳纳米管的情况进行比较.

2 结 果 与 讨 论

先用 LCAO 方法计算 zigzag 型 ($N, 0$) 及 armchair 型 (N, N) 完整碳纳米管的电子结构。结果表明, zigzag 型 ($N, 0$) 碳纳米管的导电性随半径变化明显, 当 N 为 3 的整数倍时, 表现为金属性; 而当 N 不是 3 的整数倍时, 则表现为半导体性或绝缘体性^[18](图 1). armchair 型碳纳米管则始终表现为金属性, 与管径无关. 这些已被实验验证. 除了重要的尺寸效应^[19]之外, 碳纳米管与石墨片的主要区别是边界条件. 单层石墨片一般可看作一个无限伸展的二维体系, 碳纳米管沿管轴方向与石墨是相似的, 但在另一个方向(绕管轴方向)上则是有限的, 即在第一布里渊区中只有分立的波矢. 从定性上, 本文的结果与实验符合得很好. 对于碳纳米管, 即使不考虑表面曲率引起的 $\sigma - \pi$ 耦合, 紧束缚方法的计算结果对碳纳米管某些性质的描述也与其它方法一致.

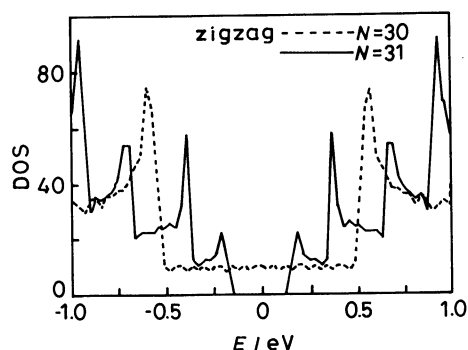


图 1 $N=30$ 和 $N=31$ 的 Zigzag 型碳纳米管的态密度^[18]

Fig.1 Density of states^[18] of zigzag carbon nanotubes with $N=30$ and $N=31$

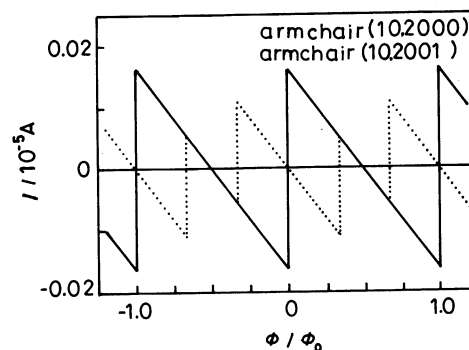


图 2 Armchair(10, 2000) 和 armchair(10, 2001) 型碳纳米管环中的持续电流与穿过管环平面的磁通 ϕ 的关系

Fig.2 Persistent current in armchair (10, 2000) and armchair (10, 2001) toroidal single-wall carbon nanotubes

为了研究碳纳米管环中的持续电流^[20], 先给出碳纳米管环的标定. 在研究持续电流时, 只考虑卷成 armchair 型和 zigzag 型两种碳纳米管环. 将管环还原成形成它的碳管, 取其轴向为 Y 方向; 再将碳管沿轴向剪开, 得有限大小的平铺的石墨面. 取与 Y 方向垂直的方向为 X 方向. 将 X, Y 方向的重复单元个数分别记为 N_X, N_Y . 在 0K, 只有费米能级以下的能级对持续电流有贡献. 在图 2 中, armchair(10, 2001) 为 I 型, armchair(10, 2000) 为 II 型. 当 Φ 较小时, I 型中持续电流为正向, II 型中持续电流为负向, 这表现为二者的逆磁、顺磁性质. I 型和 II 型的持续电流的幅度不同, 跳变点也不同. 这些与正常介观环不同的结果反映出碳纳米管环的具体结构对持续电流的影响. 图 3 表明, 当温度大于 0K 时, 电子占据费米能级以上的能级, 这些能级对持续电流的贡献与费米能级以下能级的贡献相反, 起抵消作用. 随着温度的提高, 抵消作用更加明显, 表现为持续电流的幅度降低, 但周期不变, 因为温度并不影响能级结构. 当温度高于 10K 时, 持续电流将变得很小.

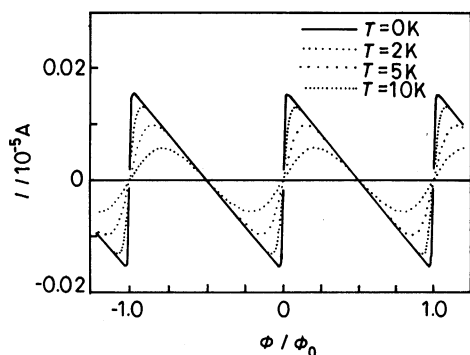


图 3 碳纳米管环中的持续电流随温度的变化关系

Fig.3 Persistent current in carbon nanotubes at different temperature

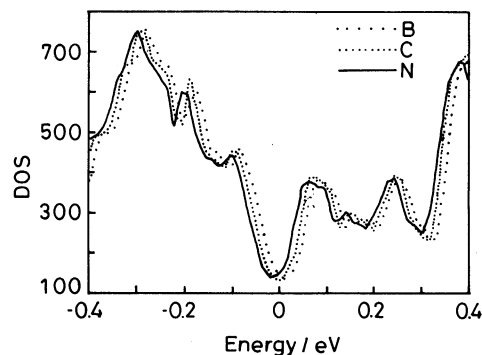


图 4 纯碳管、碳(硼)管、碳(氮)管的态密度

Fig.4 Density of states for pure carbon nanotubes, carbon (boron) nanotubes and carbon (nitrogen) nanotubes, respectively

为了研究掺杂对碳纳米管电子性质的影响^[21],在密度泛函的计算中,取一段 armchair 型 (6, 6) 碳纳米管,在沿管径一周方向上有 12 个碳原子,取 13 层,共 156 个碳原子,在两端分别以一层氢原子加以封口,共计 156 个碳原子和 24 个氢原子.把中间一层碳原子中的一个用其它原子替换掉.分别选择硼 (B) 和氮 (N) 两种原子替代碳原子,因为它们的原子半径及电负性与碳原子的接近.首先计算出纯碳管、碳(硼)管、碳(氮)管中平均每个原子的结合能: $E_{\text{bind}}(\text{纯碳管}) = -7.4782 \text{ eV/atom}$, $E_{\text{bind}}(\text{碳硼管}) = -7.4662 \text{ eV/atom}$, $E_{\text{bind}}(\text{碳氮管}) = -7.4687 \text{ eV/atom}$.可以看出,碳(硼)管和碳(氮)管的结合能与纯碳管非常接近,因此可以推断,碳(硼)管和碳(氮)管具有较高的稳定性,实验上已经制备出 $B_xC_yN_z$ 纳米管.

从图 4 可见,三种管子的态密度曲线形状基本一致,只是有些平移而已.图 5 表明,仅一个原子的替代就对碳纳米管的化学势产生很大的影响.碳(氮)管的化学势高于纯碳管的,因此碳(氮)管具有更高的化学活性,而碳(硼)管具有更好的化学稳定性.

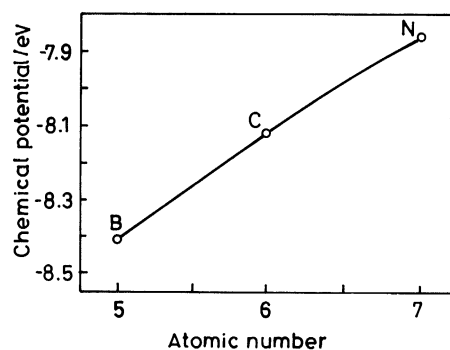


图 5 纯碳管、碳(硼)管、碳(氮)管的化学势

Fig.5 Chemical potential for pure carbon nanotubes, carbon (boron) nanotubes and carbon (nitrogen) nanotubes

3 结 论

介绍了几种计算纳米管电子结构的方法.在对完整纯碳纳米管定性研究的基础上,研究了碳纳米管环中的持续电流.发现不同类型的碳纳米管环将表现出不同的逆磁、顺磁特性.这是

和普通介观环境明显不同的. 利用密度泛函方法计算了纯碳纳米管及碳(硼)管、碳(氮)管的结合能、态密度和化学势, 讨论了掺杂对纳米管电子性质的影响.

参 考 文 献

- 1 S.Iijima, *Nature*, **354**, 56(1991)
- 2 R.Satio, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus, *Phys.Rev.B* **46**, 1804(1992)
- 3 J.W.Mintmire, B.I.Dunlap, C.T.White, *Phys.Rev.Lett.*, **68**, 631(1992)
- 4 N.Hamada, S.Sawada, A.Oshiyama, *Phys.Rev.Lett.*, **68**, 1579(1992)
- 5 K.Tanaka, K.Okahara, M.Okada, T.Yamabe, *Chem.Phys.Lett.*, **191**, 469(1992)
- 6 P.Poncharal, Z.L.Wang, D.Ugarte, W.A.de Heer, *Science*, **283**, 1513(1999)
- 7 P.Kim, C.M.Lieber, *Science*, **286**, 2148(1999)
- 8 C.Dekker, *Physics Today*, **52**, 22(1999)
- 9 S.S.Fan, M.G.Chapline, N.R.Franklin, T.W.Tombler, A.M.Cassell, H.J.Dai, *Science*, **283**, 512(1999)
- 10 M.F.Yu, O.Lourie, M.J.Dyer, K.Moloni, T.F.Kelly, R.S.Ruoff, *Science*, **287**, 637(2000)
- 11 J.Kong, N.R.Franklin, C.Zhou, M.G.Chapline, S.Pengm, K.Cho, H.J.Dai, *Science*, **287**, 622(2000)
- 12 N.G.Chopra, R.J.Luyken, K.Cherry, V.H.Crespi, M.L.Cohen, S.G.Louie, A.Zettl, *Science*, **269**, 966(1995)
- 13 Y.Feldman, E.Wasserman, D.J.Srolovitz, R.Tenne, *Science*, **267**, 222(1995)
- 14 M.Remskar, Z.Skraba, F.Cleton, R.Sanjines, F.Levy, *Appl.Phys.Lett.*, **69**, 351(1996)
- 15 R.C.Haddon, *Nature*, **388**, 32(1997)
- 16 P.Hohenberg, W.Kohn, *Phys.Rev.* **136**, 864(1964)
- 17 D.E.Ellis, G.P.Painter, *Phys.Rev. B* **2**, 2887(1970)
- 18 G.Zhang, Z.L.Cao, B.L.Gu, *Modern.Phys.Lett.*, **14**, 717(2000)
- 19 J.Wu, W.Duan, B.L.Gu, J.Yu, Y.Kawazoe, *Appl.Phys.Lett.*, **77**, 2554(2000)
- 20 J.Liu, G.Zhang, B.L.Gu, *J.Mater.Sci.Technol.*, **15**, 342(1999)
- 21 G.Zhang, G.Zhou, W.H.Duan, B.L.Gu, (preprint)