

单壁碳纳米管中的金属 – 半导体转变与对称性*

卢军强 吴 健[†] 段文晖 朱邦芬 顾秉林

(清华大学高等研究中心 清华大学物理系 北京 100084)

摘 要 报道了最近作者对受压扶手椅形单壁碳纳米管中的金属 – 半导体转变机理的理论研究. 这种转变在两种因素的共同作用下得以发生, 即外加压力造成碳纳米管镜像对称破缺, 以及被压碳纳米管两侧原子发生成键相互作用. 作者还进一步揭示了发生这种转变的普遍机制: 只要将单壁碳纳米管中两套原来等价的子晶格变得可以区分(对称性破缺), 在费米能附近就会产生能隙.

关键词 碳纳米管, 金属 – 半导体转变

Metal-to-semiconductor transition and symmetry in single-walled carbon nanotubes

LU Jun-Qiang WU Jian[†] DUAN Wen-Hui ZHU Bang-Fen GU Bing-Lin

(Center for Advanced Study, Tsinghua University; Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract We report our recent theoretical studies on the metal-to-semiconductor transition in squashed arm-chair single-walled carbon nanotubes. The transition can be achieved by a combined effect of the broken mirror symmetry and bond formation between the flattened faces in the squashed nanotubes. Furthermore, we reveal a general mechanism for this transition, namely the distinguishing of the two original equivalent sublattices in the nanotube (symmetry breaking) that opens an energy gap near the Fermi energy.

Key words carbon nanotubes, metal-to-semiconductor transition

自从 1991 年 Iijima 发现碳纳米管^[1]以来, 碳纳米管就因为其独特的电子学性质和在纳米器件中诱人的应用前景, 掀起了广泛的研究热潮. 作为实现纳米管器件的必需环节, 如何操控和改变碳纳米管在费米面附近的电子结构倍受研究人员的关注.

碳纳米管的丰富的电子性质来自于直径和螺旋角的不同^[2]. 具体地说, 二维石墨层成键和反成键的 π 能带在其二维六角布里渊区的 K 点简并, 二维石墨层在被卷成碳纳米管时, 周期性边界条件只允许少数几个圆周方向的波矢存在, 如果在卷的过程中, 费米波矢点 K 被允许存在, 则相应的碳纳米管是金属型的, 否则就是半导体型的. 原先对碳纳米管电子性质转变的研究普遍基于这样一个观点, 即希望通过改变碳纳米管的结构而把费米波矢 K 点移到原先不被允许的态上, 从而实现金属 – 半导体转变.

许多实验手段, 比如扭曲^[3]、引入拓扑缺陷^[4]、拉伸^[5], 都曾被用来改变碳纳米管的电子输运性

质. 这方面也有不少理论研究^[6–8]. 一般说来, 因为事先并不能知道给定的结构变化会如何影响电子性质, 这些实验都是在猜测的基础上进行尝试. 这中间最主要的困难是, 碳纳米管结构的改变发生在实空间, 而电子性质的改变则需要由分析倒易空间中的 K 点来获得.

本文将简要介绍我们最近对这个问题所作的理论研究^[9]. 我们论证了一种改变碳纳米管电子学性质的新方法, 这种方法只需要研究实空间中体系结构的改变, 而不必分析倒易空间中 K 点的分布. 我

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2002AA311153)资助项目; 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2001CB610508)资助项目; 国家教育部全国优秀博士学位论文专项基金(批准号: 200017)资助项目; 国家自然科学基金(批准号: 10274038, 10104010)资助项目

2003-03-28 收到初稿, 2003-05-19 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: wu@castu.tsinghua.edu.cn

们的理论预言,只要碳纳米管结构的改变使得原先等价的两套子晶格得以区分,就可以使扶手椅形碳纳米管出现能隙,从而发生金属-半导体转变.这种转变可以通过对碳纳米管施加单轴应力使之变形而实现.我们更进一步论证,从物理上区分两套子晶格需要两个因素的共同作用,即外加压力造成碳纳米管镜像对称的破缺,以及被压碳纳米管相对两侧的原子发生成键相互作用,其中任何一个因素单独并不能导致金属-半导体转变的发生.

我们以压缩扶手椅形(8,8)单壁碳纳米管为例,来论证我们上述观点.图1(a)是理想扶手椅形(8,8)单壁碳纳米管的截面图.我们对碳纳米管施压采取了两种不同的方式,分别破坏[图1(b)]或保持碳纳米管的镜像对称性[图1(c)].对于压缩后碳纳米管结构及其电子输运性质的确定,我们分别发展和运用了分子动力学模拟及量子输运模拟计算程序.我们的分子动力学模拟结果表明,随着压缩的进行,碳纳米管的形状从圆形逐渐成为椭圆,然后形成图1中的哑铃形.这个过程是可逆的,碳纳米管保持其结构的完整性;更进一步的压缩将使碳纳米管的结构遭到破坏.在分子动力学模拟的基础上,我们计算所获压缩碳纳米管结构的电导.结果表明,如果应力破坏了碳纳米管的镜像对称,则碳纳米管将在被压缩成哑铃形时发生金属-半导体转变.深入研究的结果显示,哑铃形状碳纳米管和椭圆形的区别在于其被压两侧的管壁原子发生了成键相互作用.然而,如果碳纳米管的镜像对称性在压缩过程中始终得以保持,即使碳纳米管被压成哑铃形状而使其相对两侧管壁的原子发生成键相互作用,金属-半导体转变也不会发生.由此,我们证明,金属-半导体转变既不能单纯由压缩造成的镜像对称破缺产生,也不能由引入碳纳米管相对两侧管壁原子的成键相互作用产生,而必须由这两种因素共同作用才能产生.

进一步的研究表明,镜像对称性破缺以及相对两侧管壁原子的成键相互作用共同作用的效果就是使碳纳米管中本来等价的两套子晶格变成不等价,而这是发生金属-半导体转变的惟一条件.众所周知,和石墨一样,在碳纳米管的晶格结构中存在着两套子晶格,我们把它们分别标记为子格A和B,A格子移动一个位矢可化为B格子.图1(b)所示的情形是,外加单轴应力破坏了碳纳米管的镜像对称性,发生成键相互作用的上下两侧管壁原子属于同一套子格,从而与另一套子格可区分开来;而图1(c)所

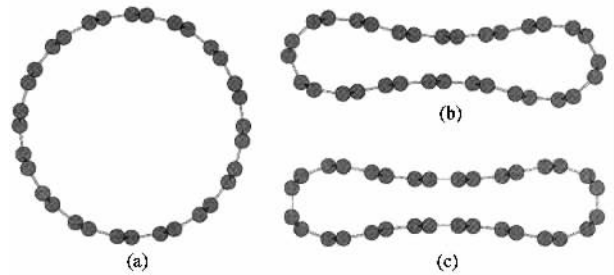


图1 理想扶手椅形(8,8)碳纳米管及其被不同方式压缩后的哑铃结构

示的是,压缩中保持碳纳米管的镜像对称,发生成键相互作用的上下两侧管壁原子分别对称地位于子格A和B上,两套子格仍然不可区分.我们可以通过局域态密度分布图直观地显示这种区分的效果.图2画出了图1(b)所示碳纳米管结构中能量介于-0.3eV和0.2eV的沿碳纳米管管轴方向的两个原子层的局域态密度分布.由于我们在标记碳原子时,将每层位于同一套子格的碳原子标记在一起,我们可以很清楚地从图2中看出局域态密度在两套子格上分布的区别:低于费米能时,电子倾向于分布在一套子格上,而高于费米能时,电子又倾向于分布在另一套子格上,这样导致了费米能附近能谱的不连续.而与此相反,图1(c)所示的碳纳米管结构由于保持了镜像对称性,计算结果显示,其局域态密度在两套子格上的分布相同,而且费米能附近的能谱保持连续.

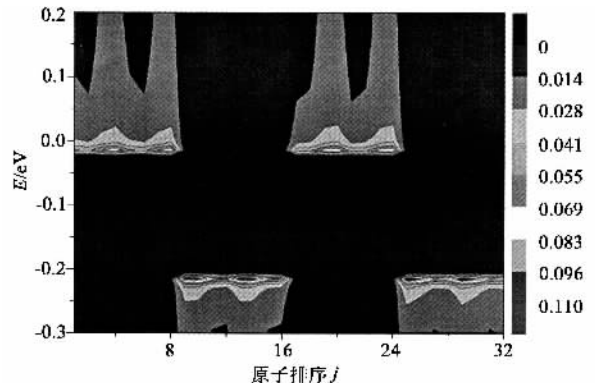


图2 发生金属-半导体转变后扶手椅形(8,8)碳纳米管的局域态密度分布图

总之,我们的理论研究预言了扶手椅形单壁碳纳米管在外应力作用下发生金属-半导体转变的一种新的机制:使碳纳米管中原先等价的两套子格变得可以区分,这需要由压缩碳纳米管造成镜像对称破缺以及两侧管壁原子的成键相互作用而实现.实际上,这种机制具有普遍性.硼氮纳米管就可以看作是两套子格的区分而具有半导体特性的一个有力例证.此外,我们预言,若能使得碳纳米管中的两套子

格得以区分,其他的一些方法(如化学吸附)也可能导致金属-半导体转变。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature* (London), 1991 , 354 :56
 [2] Mintmire J W , Dunlap B I , White C T. *Phys. Rev. Lett.* , 1992 , 68 :631 ; Hamada N , Sawada S I , Oshiyama A. *Phys. Rev. Lett.* , 1992 , 68 :1579
 [3] Kane C L , Mele E J. *Phys. Rev. Lett.* , 1997 , 78 :1932
 [4] Chico L , Crespi V H , Benedict L X *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 1996 , 76 :971
 [5] Crespi V H , Cohen M L , Rubio A. *Phys. Rev. Lett.* , 1997 , 79 :2093
 [6] Park C J , Kim Y H , Chang K J. *Phys. Rev. B* , 1999 , 60 :10656
 [7] Maiti A , Svizhenko A , Anantram M P. *Phys. Rev. Lett.* , 2002 , 88 :126805
 [8] Lammert P E , Zhang P , Crespi V H. *Phys. Rev. Lett.* , 2000 , 84 :2453
 [9] Lu J Q , Wu J , Duan W *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2003 , 90 :156601

· 物理新闻与动态 ·

飞向地球核心

(A space mission to the Earth's core)

美国加州理工学院的 David Stevenson 教授在最近提出了一项重要的建议,他主张进行一项向地球核心飞行的空间计划,他认为这是一件值得科学家们考虑的空间工程。这个空间内填充的不是普通的真空,而是坚硬的岩石;同时它的“空间飞船”也不是通常的飞行工具,而是类似于葡萄柚大小的地震波探测器。

研究工作将按如下的步骤进行:一个带有爆炸装置的探头将沿着地球表面的裂缝向下滑落并发生引爆。然后把一个装满熔化铁水的探测器注入裂缝内,由于地球重力的作用,裂缝将以每秒 5m 的速度向下延伸,直到其封堵为止。这些地球内部的裂缝将会有规则地被更为深层的岩浆所填充,但用高熔点金属制成的探测器将通过地震波的变化,将各种信息传输到地面,成为了解地下变化的有力工具。

Stevenson 教授也指出,这项直接探测地球核心的计划目前还不很成熟,但却是对科学界的一个大胆的挑战。它所需的经费相当于一次无人驾驶的宇航飞行,但它对科学的回报却要比宇航飞行高得多。Stevenson 教授认为,从这项研究中,我们可以接触到一些重要的问题,如在地球深层处的放射性能源、地球核心处各种材料的性质以及长期以来困扰我们的一些热点问题,如夏威夷群岛的起源等。

(云中客 摘自 *Nature* , 15 May 2003)

不用 Si 的太阳能电池

Si 太阳能电池的基本结构是 pn 结。能量大于禁带宽度的光子可在 pn 结中激发出电子-空穴对。在 pn 结内电场的作用下,电子向 n 侧迁移,空穴向 p 侧迁移。结果 p 侧的电势高于 n 侧,对外电路而言,光-伏电流将从 p 端流向 n 端。在 Si 光电池中, pn 结担当了多种角色:光能吸收、电子-空穴对的产生、内场建立以及传输电流等。为此,对材料的纯度要求特别高,以至于它的造价一直居高不下。

最近,来自美国加州大学的 McFarland 等,采用在 TiO₂ 半导体基片上镀制金膜的办法,发展了一种全新的光生伏打电池(*Nature* , 2003 , 421 :616)。它的核心是 TiO₂-Au 接触层中的肖特基势垒。新电池吸收太阳能的任务由吸附于金膜外面的荧光染料层承担。其中被太阳能激发的高能电子将以弹道方式穿越金膜,并越过肖特基势垒,进入 n 型 TiO₂ 半导体的导带。TiO₂ 半导体的另一侧是 Ti 金属支撑板,它与金膜分别构成外电路的两极。新电池在 100mW/cm² 的可见光照射下,能够给出 600—800mV 的开路电压或 10—18μA/cm² 的短路电流。新电池的发光效率目前还很低(<1%),但实验表明,被染料吸收的光子有 10% 对产生电流作出了贡献。此外,由于器件是基于多数载流子(电子),其功能对杂质和缺陷不敏感,从而造价较低。研究人员相信,通过优化吸光材料等手段,新电池的效率有望提高到现行 Si 光电池最好的水平。

(中国科学院理化技术研究所 戴闻 编译)