

# Analysis of the Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes

Hong-xia Wang, You-zhang Zhu, Jin Ma, Tao Tian

Second Artillery Engineering Institute, Xi'an, China

Email: redlightw@163.coms

**Abstract:** In this paper, the electron band structure of graphene is deduced by using of tight binding approximation method. On this basis the electron energy band equations of single-walled armchair and zigzag carbon nanotubes are derived based on periodic boundary condition, and the energy band curves of  $(n, n)$  and  $(n, 0)$  nanotubes are calculated. Furthermore, the main energy band structure characteristics and conductivity of carbon nanotubes are analyzed.

**Keywords:** single-walled carbon nanotube; electronic structure; energy gap; tight binding model

## 单壁碳纳米管的电子结构分析

王红霞, 竹有章, 马进, 田涛

第二炮兵工程学院物理室, 西安, 中国, 邮编 710025

Email: redlightw@163.coms

**摘要:** 基于紧束缚近似方法给出了石墨烯的电子能带结构.在此基础上, 根据周期性边界条件分别得到了单壁扶手椅型和锯齿型碳纳米管的能带表达式, 对这两种管的能带曲线进行了计算, 并分析了电子能带结构的主要特征和碳纳米管的导电特性。

**关键词:** 单壁碳纳米管; 电子结构; 能隙; 紧束缚模型

### 1 引言

碳纳米管是 1991 年 Iijima<sup>[1]</sup>首先发现的碳异构体家族中的一个新成员, 它可能是纳米世界中最典型的材料。理论推测和实验结果都证明, 碳纳米管具有特殊的性能, 应用前景不可估量, 如用于材料的增强、一维量子导线、半导体材料、催化剂载体、分子吸收剂等。初步研究的结果带给人们很多新奇, 引起了各国的研究热潮。

碳纳米管可看成是由石墨烯卷曲而成的无缝、中空的管型体, 直径一般在几个纳米到几十个纳米之间, 根据组成碳纳米管的石墨的层数可分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)。在碳纳米管的研究中, 其电子结构是人们最关注的问题之一。碳纳米管的电学和光学性质与它的电子结构密切相关。1992 年, 日本 NCE 公司的 Hamada<sup>[2]</sup>通过理论计算预言碳纳米管为金属型或半导体型完全取决于自身的几何参数。同年, Mintmire 采用基于局域密度泛函理论的第一原理<sup>[3]</sup>、Saito 通过状态密度(DOS)的计算<sup>[4]</sup>, 分别

探讨了 SWCNTs 的电子结构, 得出了类似结论。这些早期的研究结果对于碳纳米管的电子结构给出了一个基本的物理图像。1998 年, Wilder<sup>[5]</sup>和 Odom<sup>[6]</sup>分别利用扫描隧道显微镜通过观测探针与 SWNTs 之间的隧道电流, 证实了对单壁碳纳米管电子结构的预言, 极大地推动了人们后来在这方面的研究热潮, 使其研究不断深入和精细化。

本文根据紧束缚方法和能带折叠法对单壁扶手椅型和锯齿型碳纳米管的电子结构进行了分析。

### 2 石墨烯电子能带结构

关于固体材料的能带结构计算, 人们发展了一系列的计算模型和理论方法, 紧束缚近似是一类很重要的模型方法。该方法是 F. Bloch 在 1929 年提出, 其中中心思想就是用原子轨道的线性组合来作为一组基函数, 据此求解固体的薛定谔方程。紧束缚方法计算效率较高, 物理图象清晰, 可方便应用到定性分析中。与目前流行的各种第一原理量子化学计算软件相比, 紧束缚方法计算量小两个数量级以上, 因此特别适合

于处理包含几千到几百万个原子的体系。

紧束缚近似下，考虑石墨烯中最近邻原子之间的相互作用，碳原子中 $\pi$  电子的波函数 $\psi_i(\vec{k}, \vec{r})$ 可用 Bloch 函数 $\{\phi_j\}$ 表示：

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (i, j=1,2) \quad (1)$$

上式中 $\vec{k}$ 为波矢， $C_{ij}$ 为线性组合系数，Bloch 函数 $\{\phi_j\}$ 是由原子轨道函数 $\{\phi_j^a\}$ 线性组合而成：

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \phi_j^a(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2)$$

式中， $N$ 为原胞个数， $\vec{R}$ 为晶格矢量。将 $\pi$  电子的波函数代入薛定谔方程中，通过求解得到石墨烯的电子能带结构<sup>[7]</sup>：

$$E_{gra}(k_x, k_y) = \pm t \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3} k_x a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad (3)$$

其中， $a=0.246\text{nm}$ ，为石墨烯中六角晶胞边长， $t$ 表示最近邻碳-碳原子间的相互作用能，其值约为 2.5 ~3.3 eV。

### 3 单壁纳米碳管电子能带结构

单壁碳纳米管可以认为是由单层石墨结构沿某一轴线卷曲起来形成的，在轴向的可能电子态有无限多，而在径向则有限。因此，可通过沿碳纳米管圆周方向施加周期性边界条件，由石墨烯的电子结构得到单壁碳纳米管的能带结构，该方法就是能带折叠法<sup>[4]</sup>。沿圆周方向波矢 $\vec{k}$ 与圆周矢量 $\vec{c}_h$ 之间满足的周期性边界条件为

$$\vec{c}_h \cdot \vec{k} = \left[ \frac{\sqrt{3}a}{2} (n+m)\vec{i} + \frac{a}{2} (n-m)\vec{j} \right] \cdot [k_x \vec{i} + k_y \vec{j}] = 2\pi q \quad (q=1,2,\dots,N) \quad (4)$$

上式中  $n, m$  为碳纳米管的指数， $N$  为纳米碳管单胞中的六角环数目。

在圆周方向确定满足边界条件的有限波矢数目后，就可从式(3)中得到一系列一维能量色散关系。

#### 3.1 扶手椅型管( $n, n$ )的能带结构

对于扶手椅型管， $\vec{c}_h$ 沿  $x$  轴方向，且  $\vec{c}_h = \sqrt{3}na \vec{i}$ ，则沿圆周方向的波矢  $k_x$  满足周期条件：

$$\sqrt{3}nak_x = q2\pi \quad (q=1, \dots, 2n) \quad (5)$$

因此，可得波矢量子化条件：

$$k_x = q \frac{2\pi}{\sqrt{3}na} \quad (6)$$

将  $k_x$  的离散取值带入式(3)，得

$$E_{arm}(k) = \pm t \left[ 1 + 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right]^{1/2} \quad (-\pi < ka < \pi) \quad (7)$$

该式即为扶手椅型( $n, n$ )碳纳米管能带表达式。 $k$ 表示沿管轴方向的波矢， $E>0$ 对应于导带， $E<0$ 对应于价带。由上式可得到  $2n$  个导带和  $2n$  个价带，由于对称性，在导带和价带各自的  $2n$  个能带中，有两个是非简并的( $q=n, 2n$ )，其余  $n-1$  个是双简并的。

根据式(7)，采用 MATLAB 语言编程计算了一些扶手椅型管能带曲线，如图 1 所示。从图上可以看出，

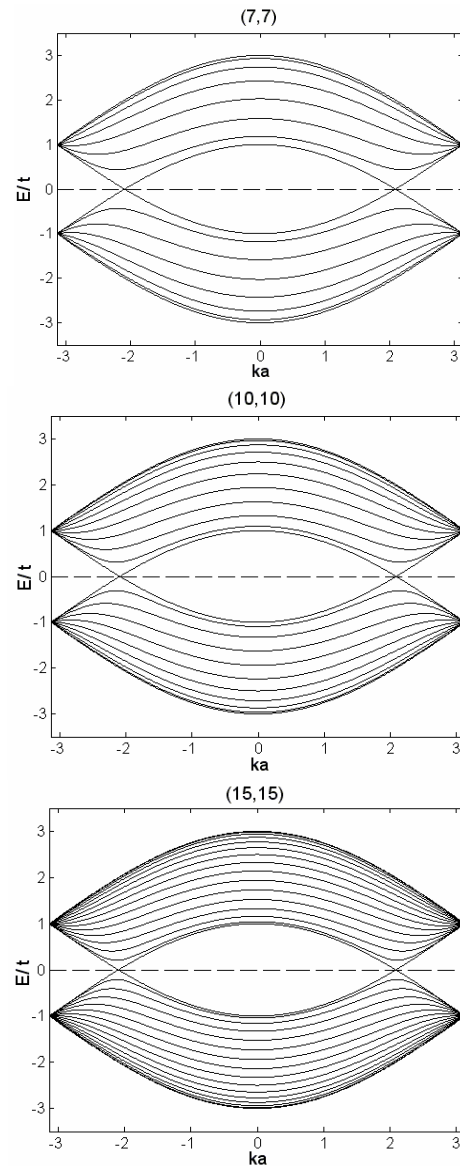


Figure 1. Band structure of ( $n, n$ ) armchair carbon nanotubes  
图 1. 扶手椅型( $n, n$ ) 碳纳米管能带曲线

所有扶手椅型单壁碳纳米管的价带最高能量和导带最低能量都在  $k=2\pi/(3a)$  处发生简并，且通过费米能级，不产生能隙。因此，所有扶手椅型单壁碳纳米管都具有金属导电性质，这一结论与实验研究结果相符<sup>[6,8]</sup>。

### 3.2 正文锯齿型管( $n, 0$ )的能带结构

对于锯齿型管， $\bar{C}_h$  沿锯齿轴方向，即  $y$  轴方向，管的周长  $L = na$ ，其波矢  $k_y$  满足的周期性边界条件为

$$nak_y = q2\pi \quad (q = 1, \dots, 2n) \quad (8)$$

因此，得量子化条件：

$$k_y = q \frac{2\pi}{na} \quad (9)$$

将  $k_y$  的离散取值代入式(3)中，得锯齿型碳纳米管的能带表达式：

$$E_{zig}(k) = \pm t \left[ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right]^{1/2} \quad \left(-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}}\right) \quad (10)$$

上式表明，锯齿型碳纳米管部分能级也发生了简并，除  $q=n, 2n$  能级外，各能态都是二度简并的。

不同结构的锯齿型碳纳米管电子能带曲线计算结果如图 2 所示。其中(9, 0)、(21, 0)管在  $k=0$  时，出现交叠，能隙  $E_g$  为零，为金属性管；(13, 0)管在  $k=0$  处，存在能隙，为半导体性管。因此，锯齿型碳纳米管结构不同，其导电性也不同。

根据式(10)，对  $E$  求极值，可得锯齿型碳纳米管的能隙  $E_g$  表达式：

$$E_g = \left| 2t \left( 1 + 2 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right) \right| \quad (11)$$

$E_g$  与  $n$  的关系如图 3 所示。显然，当  $n$  的值是 3 的整数倍时( $n=6, 9, 12, 15$ )，总存在一个  $q$  值使能

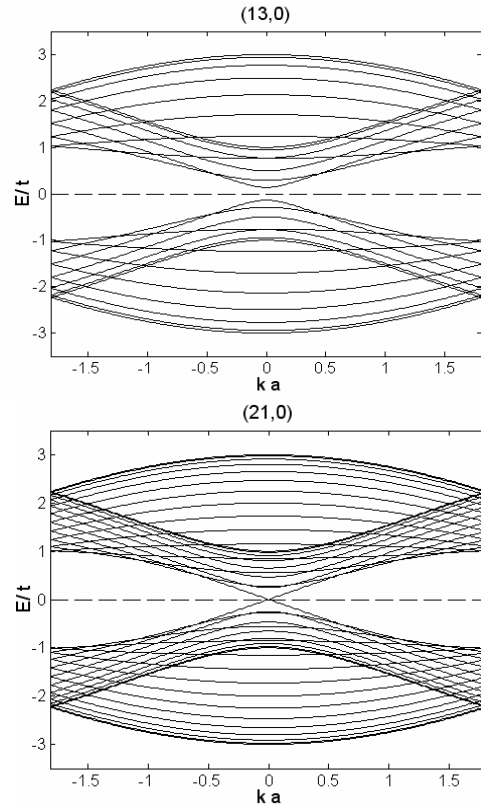


Figure 2. Band structure of ( $n, 0$ ) zigzag carbon nanotubes  
图 2 锯齿型( $n, 0$ )纳米碳管能带结构图

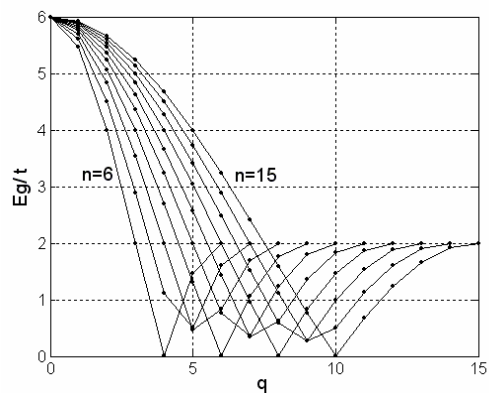
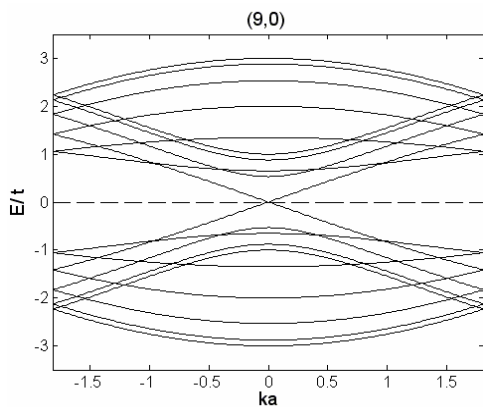


Figure 3. Energy gap of ( $n, 0$ ) zigzag tubes versus  $n$ .  
图 3 锯齿型管 ( $n, 0$ ) 能隙与  $n$  的关系



隙  $E_g=0$ ，即导带与价带相交，价带中的电子很容易激发到导带中去，因此，这时碳纳米管具有良好的导电性，为金属性管；其他情况， $E_g \neq 0$ ，碳纳米管为半导体性。

对于能隙不为零的锯齿型半导体性管，其能隙  $E_g$  随着管径  $d$  的增大而减小，图 4 是能隙  $E_g$  与  $1/d$  的关系图，可以看出，能隙与管径大致成反比关系，这和 C T

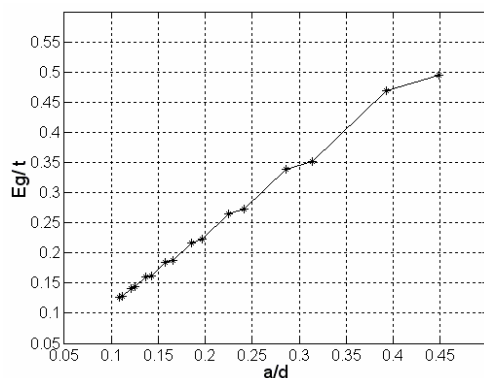


Figure 4. Energy gap of zigzag semiconductor nanotubes versus diam

图 4 锯齿型半导体性管能隙与管径的关系

white 等人<sup>[9]</sup>得到的结果是一致的。

## 4 结论

根据碳纳米管的能带结构,可以预估其导电特性。基于紧束缚模型分析表明,所有扶手椅型单壁碳纳米管的价带最高能量和导带最低能量都在  $k=2\pi/(3a)$  处发生简并,不产生带隙,都具有金属导电性质。锯齿型单壁碳纳米管电子能带结构的计算表明,尽管单壁纳米碳管中碳原子间局域的化学键基本没有差别,但其导电特性因其结构不同而表现出明显的差异。当  $(n, 0)$  单壁碳纳米管的结构指数  $n$  为 3 的倍数时,碳纳米管表现为金属性,其它的  $(n, 0)$  单壁碳纳米管则呈半

导体性。

上述碳纳米管电子能带分析是基于紧束缚近似的石墨烯能带折叠方法,忽略了碳纳米管的卷曲效应,对于大管径的纳米碳管而言,两个近邻原子之间电子态的交叠程度比较小,使用紧束缚模型描述这一类纳米碳管的电子结构比较合适,因此,以上分析对大管径的碳纳米管是成立的。对直径在 nm 量级以下的小管径而言,卷曲效应很强,近邻原子之间的距离已经远小于石墨片中的距离,电子态之间交叠比较强烈,使得纳米碳管内部的电荷重新分布,会改变其电子结构。

## References (参考文献)

- [1] S. Iijima. [J]. Nature, 1991, 354: 56-581.
- [2] N. Hamada, S. I. Sawada, A. Oshiyama. [J]. Phys Rev Lett, 1992, 68(10):1579-1581
- [3] J.W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White. [J]. Phys Rev Lett, 1992, 68(5): 631-634.
- [4] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S Dresselhaus. [J]. Appl Phys Lett, 1992, 60(18): 2204-2206
- [5] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, et al. [J]. Nature, 1998, 391:59-62
- [6] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, et al. [J]. Nature, 1998, 391: 62-64
- [7] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, et al. [J]. Phys Rev B, 1992, B46(3): 1804-1811
- [8] M. Ouyang, J. L. Huang, C. L. Cheung. [J]. Science, 2001, 292: 702-706
- [9] C. T. White, D. H. Robertson, J. W. Mintmire. [J]. Phys Rev B, 1993, 47(9): 5485-5488