

拉伸作用对单层石墨片电子能隙的影响^{*}

韦 勇 童国平[†]

(浙江师范大学数理与信息工程学院, 金华 321004)

(2008 年 7 月 26 日收到 2008 年 9 月 11 日收到修改稿)

基于紧束缚方法, 在考虑最近邻相互作用的情况下, 研究了拉伸锯齿型边和扶手型边单层石墨的能带结构, 得到了两种类型单层石墨片的 π 电子能带及带隙与拉力的解析关系式. 通过数值计算能够发现 拉力不但使单层石墨产生带隙, 而且带隙随着拉力的增大而变宽, 并且锯齿型比扶手型的带隙更易变宽.

关键词: 单层石墨片, 拉伸形变, 电子能隙

PACC: 7115F, 7115

1. 引 言

单层石墨片(graphene)即是多层石墨中的一层, 是碳原子构成的具有蜂窝状的平面层. 先前, 单层石墨一直作为理想材料来研究石墨^[1-3]和碳纳米管^[4]等, 但在 2004 年 Novoselov 等人^[5]利用机械劈裂力学微加工的方法实验上成功地制备出了单层石墨, 从那以后人们重新关注起这种二维单层石墨材料^[6]. 单层石墨不仅是现今最薄的材料, 而且具有非常奇特的电子特性. 它的电荷载流子可以看作是无质量的狄拉克费米子, 这已经被理论^[7,8]和实验^[9]所证实. 单层石墨还具有奇异的量子霍尔效应^[10,11], 并且其电子量子隧穿时, 不受势垒的高度和宽度的影响, 即存在 Klein 矛盾^[12], 除此之外, 单层石墨的电荷载流子还不产生局域效应^[13], 所有这些电子特性使单层石墨可以作为未来理想的电子器件^[6,14].

单层石墨具有零带隙的能带结构, 然而在实际应用中需要不同的带隙. 人们对单层石墨纳米带的研究发现 其纳米带带隙与带宽有关^[15]; 完整边缘的锯齿型石墨纳米带是具有一定能隙的半导体带, 边缘空位缺陷的存在使得纳米带能隙变小, 且缺陷浓度越大, 能隙越小, 并发生了半导体—金属转变^[16]. 其实就单层石墨的带隙也可以由掺杂^[17]和外加场作用^[18]等来产生. 本文分别让外力垂直拉伸锯齿型单层石墨片和扶手型单层石墨片的两边, 然后用

紧束缚的方法研究其能带, 我们得到了两种单层石墨片 π 电子能带及带隙与外力的解析关系式, 通过数值计算, 发现拉力能使单层石墨片产生带隙.

2. 模型与方法

我们建立如图 1(a) 和 (b) 所示的模型, 在图 1(a) 和 (b) 中, 拉力分别垂直拉伸锯齿型单层石墨片和扶手型单层石墨片的两边, 并且拉力与单层石墨片处在同一平面里. 这里我们认为单层石墨片足够宽以至于波函数满足周期性边界条件, 在拉的过程中, 单层石墨片的长度伸缩忽略不计, 并且相邻两碳原子间的相互作用满足胡克定律. 图 1(c) 标识出单层石墨片中的相对位置矢量 R_1, R_2, R_3 和半键角 α .

由于拉力很缓慢的向外拉伸, 我们根据静力学可以得到两种类型单层石墨片的键长和键角与拉力的关系. 对于拉力拉伸锯齿型边单层石墨片, 有

$$\begin{aligned} R_1 &= \sqrt{3} a_{C-C} / 2 \sin \alpha, R_2 = R_1, \\ R_3 &= a_{C-C} (1 + f_N), \end{aligned} \quad (1)$$

其中

$$\alpha = \frac{\pi}{3} + \frac{\sqrt{3}}{6} [(1 + f_N) - \sqrt{1 + 14f_N + f_N^2}].$$

对于拉力拉伸扶手型边单层石墨片, 有

$$R_1 = a_{C-C} / 2 \cos \alpha, R_2 = R_1, R_3 = a_{C-C}, \quad (2)$$

其中

^{*} 浙江省自然科学基金(批准号: Y605167)资助的课题.

[†] E-mail: tgp6463@zjnu.cn

$$\alpha = \frac{\pi}{3} - \frac{1}{2}(\sqrt{3} + 2f_N) + \frac{1}{2}\sqrt{(\sqrt{3} + 2f_N)^2 + 8f_N/\sqrt{3}}.$$

上两式中 a_{C-C} (约为 $1.42 \text{ \AA}$) 是不受拉力下单层石墨片中相邻碳原子间的距离, $f_N = f/(k_0 a_{C-C})$ 是一个无量纲力, 这里 f 是拉力在每个碳原子上的分力, k_0

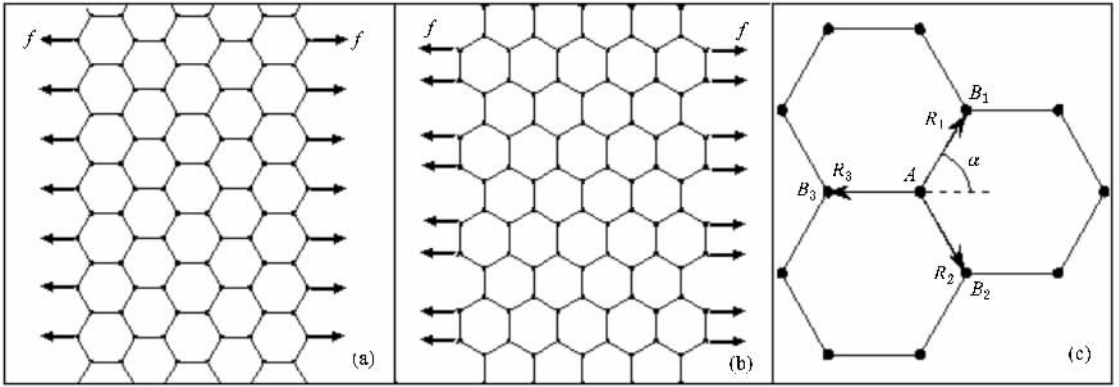


图 1 石墨片的受力拉伸示意图 (a) 锯齿型边单层石墨片; (b) 扶手型边单层石墨片, (c) 相对位置矢量 R_1, R_2, R_3 和半键角 α 的示意图

是相邻碳原子间的劲度系数.

2.1. 能带与拉力的关系

在上述模型的基础上, 并且考虑最近邻相互作用的情况下, 我们用与文献 [4] 类似的紧束缚方法, 得到哈密顿矩阵元为

$$H_{AA}(r) = H_{BB}(r) = \epsilon_{2p}; \quad (3)$$

$$H_{AB} = \gamma_1 e^{ik \cdot R_1} + \gamma_2 e^{ik \cdot R_2} + \gamma_3 e^{ik \cdot R_3}; \quad (4)$$

$$H_{BA} = H_{AB}^*. \quad (5)$$

(3) 式中

$$\epsilon_{2p} = \langle \varphi_A(r - R) | H | \varphi_A(r - R) \rangle$$

是与拉力有关的一个变量, 而不能看成自由碳原子的 $2p$ 能级, 因为单层石墨片的单电子哈密顿 H 是随拉力变化而变化的, 这里 φ 表示碳原子的 $2p_z$ 轨道波函数. (5) 式中的 $*$ 号表示取复共轭. (4) 式中的 k 是单层石墨片中波函数的波矢, γ_1, γ_2 和 γ_3 是碳原子间的最近邻跳跃能, 并且有下面的表达式:

$$\gamma_1 = \langle \varphi_A(r - R) | H | \varphi_{B_1}(r - R - R_1) \rangle;$$

$$\gamma_2 = \langle \varphi_A(r - R) | H | \varphi_{B_2}(r - R - R_2) \rangle;$$

$$\gamma_3 = \langle \varphi_A(r - R) | H | \varphi_{B_3}(r - R - R_3) \rangle. \quad (6)$$

这里 $\gamma_1 = \gamma_2$, 因为对于两种类型的单层石墨片, 根据对称性都有 $R_1 = R_2$. 如果我们取正交归一的 φ 波函数, 同理我们可以得到交叠矩阵元为

$$S_{AA} = S_{BB} = 1; \quad (7)$$

$$S_{AB} = s_1 e^{ik \cdot R_1} + s_2 e^{ik \cdot R_2} + s_3 e^{ik \cdot R_3}; \quad (8)$$

$$S_{BA} = S_{AB}^*. \quad (9)$$

(8) 式中的交叠积分 s_1, s_2 和 s_3 可表示为

$$s_1 = \langle \varphi_A(r - R) | \varphi_{B_1}(r - R - R_1) \rangle;$$

$$s_2 = \langle \varphi_A(r - R) | \varphi_{B_2}(r - R - R_2) \rangle;$$

$$s_3 = \langle \varphi_A(r - R) | \varphi_{B_3}(r - R - R_3) \rangle. \quad (10)$$

同样根据对称性有 $s_1 = s_2$. 接着我们解久期方程

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB}^* - ES_{AB}^* & H_{BB} - ES_{BB} \end{vmatrix} = 0, \quad (11)$$

便可以得到 π 电子能量色散或能带的关系式

$$E^\pm(k) = \frac{\epsilon_{2p} - \gamma_3 s_3 - O(k) \pm \sqrt{(\gamma_3 - \epsilon_{2p} s_3)^2 + P(k)}}{1 - s_3^2 - Q(k)}. \quad (12)$$

(12) 式中

$$O(k) = 2\gamma_1 s_1 [1 + \cos(k \cdot R_1 - k \cdot R_2)] + (\gamma_1 s_3 + \gamma_3 s_1) [\cos(k \cdot R_1 - k \cdot R_3) + \cos(k \cdot R_2 - k \cdot R_3)]; \quad (13)$$

$$P(k) = 2(\gamma_1 - \epsilon_{2p} s_1)(\gamma_3 - \epsilon_{2p} s_3) \times [\cos(k \cdot R_1 - k \cdot R_3) + \cos(k \cdot R_2 - k \cdot R_3)] + 2(\gamma_1 - \epsilon_{2p} s_1)^2 \times [1 + \cos(k \cdot R_1 - k \cdot R_2)] - (\gamma_1 s_3 - \gamma_3 s_1)^2$$

$$\begin{aligned} &\times \sin(k \cdot R_1 - k \cdot R_3) \\ &+ \sin(k \cdot R_2 - k \cdot R_3)]^2; \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} Q(k) = &2s_1^2[1 + \cos(k \cdot R_1 - k \cdot R_2)] \\ &- 2s_1s_3[\cos(k \cdot R_1 - k \cdot R_3) \\ &+ \cos(k \cdot R_2 - k \cdot R_3)]. \end{aligned} \quad (15)$$

这里 $E^+(k)$ 和 $E^-(k)$ 分别称为成键 π 能带和反成键 π^* 能带. 从以上式中可以看出, 对于同一 k , 能带 E 与键长、跳跃能、交叠积分及 ϵ_{2p} 有关. 在多数文献里为了与实验结果和第一性计算相符合, 跳跃能、交叠积分及 ϵ_{2p} 都是作为可调参数来取值^[4,19], 但在本文它们还是与外力有关的变量. 事实上通过文献[20]和[21]稍作改进, 就可以得到跳跃能、交叠积分和 ϵ_{2p} 与键长的关系式, 再结合(1)式和(2)式, 我们可以得到两种类型单层石墨片跳跃能、交叠积分和 ϵ_{2p} 与外力的解析关系式, 由于式子太长这里就不再写出. 通过以上讨论知, 完全可以得到两种类型单层石墨片的能带与外力的解析关系式.

2.2. 带隙与拉力的解析及数值关系

由(12)式, 可以容易得到能带差的关系式

$$\Delta E(k) = \frac{2\sqrt{(\gamma_3 - \epsilon_{2p}s_3)^2 + P(k)}}{1 - s_3^2 - Q(k)}. \quad (16)$$

(16)式反映整个布里渊区里任意处的能带差. 带隙

值就是能带差 ΔE 在布里渊区里狄拉克点 K 或 K' 处的值. 其实, K 和 K' 也是与拉力有关的量, 由几何知识可以得到

$$\begin{aligned} K = &\left(\frac{\pi}{R_1 \cos \alpha + R_3}, \frac{\pi}{2R_1 \sin \alpha} - \frac{\pi R_1 \sin \alpha}{2(R_1 \cos \alpha + R_3)^2} \right); \\ K' = &\left(\frac{\pi}{R_1 \cos \alpha + R_3}, \frac{\pi R_1 \sin \alpha}{2(R_1 \cos \alpha + R_3)^2} - \frac{\pi}{2R_1 \sin \alpha} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

再把(1)和(2)式代入(17)式中, 便可得到位置 K 和 K' 与拉力的关系式. 当(16)式中 k 用 K 或 K' 与拉力的关系式代替, 其他量用相应的与拉力关系式代替(2.1处讨论过这些关系式完全可以获得), 我们便可以得到带隙与拉力的解析关系式.

在上述讨论的带隙与拉力解析关系式的基础上, 取 $2p_z$ 轨道波函数 $\varphi(r) = \sqrt{\lambda^5/\pi} r \cos \theta e^{-\lambda r}$, 使 φ 中的 Slater 轨道参数 $\lambda = 2.18$, 碳原子有效核电荷数 $Z = 2.26$, 并取单层石墨无受力下的跳跃能 $\gamma_0 = -2.734$ eV, 交叠积分 $s_0 = 0.098$, 我们对 K 点处的带隙进行了数值计算, 计算结果如图2所示.

从图2中可以看出拉力可以使两种类型的单层石墨片在 K 点处产生带隙, 并且带隙值随着拉力的增加而增大, 另外锯齿型单层石墨片的带隙值增大的速度要比扶手型单层石墨片要快, 或者说锯齿型

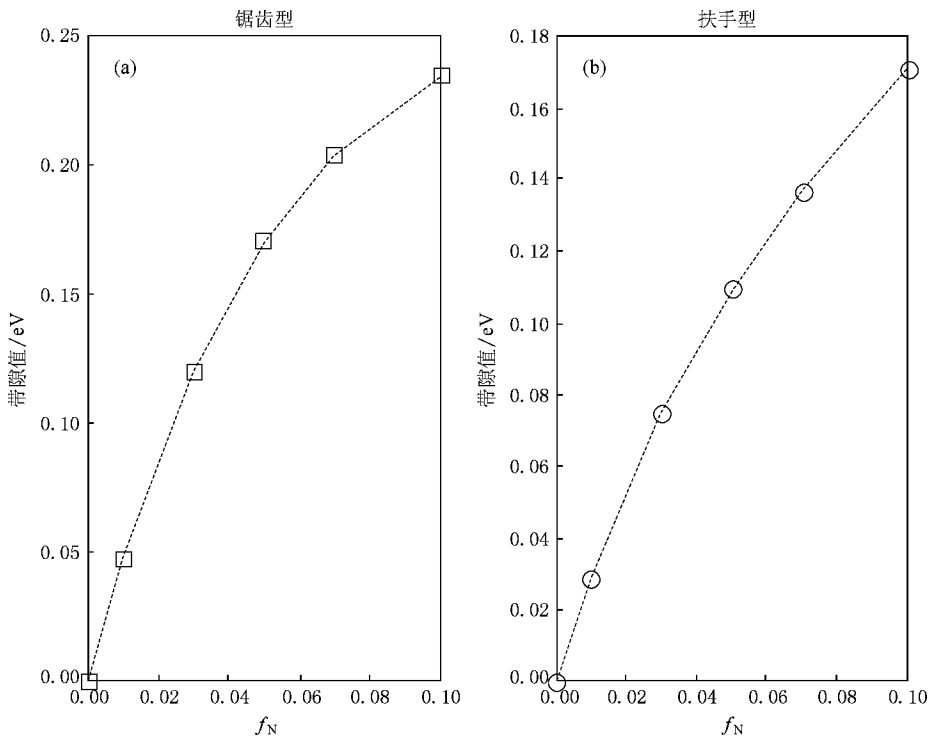


图2 单层石墨片的带隙与力(无量纲)的关系 (a)锯齿型;(b)扶手型

单层石墨片的带隙更容易变宽. 对于 K' 点处的带隙变化情况, 由于对称性, 是与 K 点处一样的.

3. 结 论

我们利用紧束缚方法, 在考虑最近邻相互作用的情况下, 已经对拉力拉伸锯齿型和扶手型单层石墨片两边的能带分别进行了理论研究, 并且得到了

两种单层石墨片的 π 电子能量色散或能带及带隙与拉力的解析关系式. 我们还通过数值计算得到带隙与拉力的数值关系式, 从数值关系式中发现 拉力不但能使单层石墨片产生带隙, 而且带隙随着拉力的增大而变宽, 并且锯齿型比扶手型带隙更易变宽. 因此拉力可以为单层石墨片或单层石墨因为不同的电子器件需要而提供不同的带隙, 我们期待实验的证实.

[1] Wallace P R 1947 *Phys. Rev.* **71** 622

[2] McClure J W 1956 *Phys. Rev.* **104** 666

[3] Slonczewski J C, Weiss P R 1958 *Phys. Rev.* **109** 272

[4] Saito R, Gdresselhaus G, Gdresselhaus M S 2003 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London : Imperial College Press) 25

[5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666

[6] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183

[7] Semenoff G W 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 2449

[8] Haldane F D M 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2015

[9] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197

[10] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201

[11] Nomura K, MacDonald A H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 256602

[12] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K 2006 *Nature Physics* **2** 620

[13] Aleiner I L, Efetov K B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 236801

[14] Katsnelson M I 2007 *Mater Today* **10** 20

[15] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803

[16] Ouyang F P, Xu H, Wei C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1073 (in Chinese) [欧阳方平、徐 慧、魏 辰 2008 *物理学报* **57** 1073]

[17] Costa Filho R N, Farias G A, Peeters F M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 193409

[18] Ritter C, Makler S S, Latge A 2008 *Phys. Rev. B* **77** 195443

[19] Reich S, Maultzsch J, Thomsen C 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035412

[20] Tong G P 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1326 (in Chinese) [童国平 1994 *物理学报* **43** 1326]

[21] Tong G P, Feng J X, Li H N 1995 *Acta Phys. Sin.* (Oversea Edition) **4** 278

Effect of the tensile force on the electronic energy gap of graphene sheets^{*}

Wei Yong Tong Guo-Ping[†]

(College of Mathematics, Physics and Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

(Received 26 July 2008 ; revised manuscript received 11 September 2008)

Abstract

The external force can make a graphene sheet tighten and change its electronic structure. By using the tight-binding method, the energy bands of graphene sheets with zigzag shaped edges and armchair shaped edges drawn by the tensile force are investigated based on considering the nearest-neighbor interaction, and the analytic relations between the energy gaps besides the energy bands of π -electrons for two types of graphene sheets and the tensile force are obtained. Through numerical calculation, we found that the energy gaps broaden as the tensile force increases besides that the tensile force can make graphene open an energy gap, and moreover, the energy gap of graphene with zigzag edges broadens more easily.

Keywords : graphene sheet, stretching deformation, electronic energy gap

PACC : 7115F, 7115

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. Y605167).

[†] E-mail : tgp6463@zjnu.cn