

石墨烯纳米带电子结构的紧束缚法研究*

胡海鑫¹⁾ 张振华^{1)†} 刘新海¹⁾ 邱 明¹⁾ 丁开和¹⁾

1) 长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410076)

(2008 年 9 月 17 日收到, 2008 年 9 月 27 日收到修改稿)

在推导出的一般复式格子的 π 电子紧束缚能量色散关系的基础上, 通过假定石墨烯纳米带的电子横向限制势为无穷大硬壁势, 导出石墨烯纳米带的能量色散关系及石墨烯纳米带或为金属或为半导体的条件. 结果表明: 石墨烯纳米带的电子结构与其几何构型(对称性及宽度)密切相关, 所以通过控制几何构型, 可将其调制成金属或不同带隙的半导体. 这意味着石墨烯纳米带对于发展新型纳米器件具有重要意义.

关键词: 石墨烯纳米带, 复式格子, 紧束缚模型, 电子结构

PACC: 7125X, 7125, 7115

1. 引 言

自 2004 年 Geim 等^[1]采用机械方法成功地剥离出单层石墨烯以来, 这种理想二维体系的特殊结构和电学性质引起了实验和理论研究者的广泛关注^[1-9]. 基于石墨烯, 人们可以采用机械切割、电子束刻蚀和控制石墨烯的外延生长等方法^[3, 4, 10, 11], 制备出沿横向为有限尺寸的带状石墨结构, 即石墨烯纳米带. 由于有限尺寸的石墨烯纳米带中的电子在横向上受限, 使得石墨烯纳米带成为典型的准一维系统. 因此, 人们期望石墨烯纳米带具有类似于碳纳米管的电学性质^[12-17], 这意味着利用石墨烯纳米带对于发展新型纳米器件(如制备出最薄的超小晶体管^[18])具有重要意义.

在本文中, 我们首先推导出一般复式格子的 π 电子紧束缚能量色散关系. 在此基础上, 通过假定石墨烯纳米带的电子横向限制势为无穷大硬壁势, 导出石墨烯纳米带的能量色散关系, 并得出石墨烯纳米带或为金属或为半导体的条件. 结果表明: 石墨烯纳米带的电子性质与其几何构型密切相关, 所以通过控制几何构型, 可将其调制成金属或不同带隙的半导体.

2. 复式格子的紧束缚模型

设复式格子由两套子晶格相套构而成, 即元胞由 A, B 两种原子组成, A 仅与 B 键连. 在紧束缚模型(TB 方法)中, 晶体中 π 电子的波函数 $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 可用 Bloch 函数 $\{\phi_j\}$ 来展开

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j C_j(\mathbf{k}) \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (j = A, B) \quad (1)$$

其中 $\{C_j\}$ 是线性组合系数, Bloch 函数 $\{\phi_j\}$ 由原子轨道波函数 $\{\phi_j^{\text{at}}\}$ 线性组合(LCAO)而成, 即

$$\phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \times \phi_j^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (2)$$

其中 N 为单胞个数, \mathbf{R}_n 为格矢. 电子的 Hamilton 为

$$H = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V(\mathbf{r}), \quad (3)$$

电子的薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (4)$$

将(1)式代入(4)式, 并和 $\phi_j(\mathbf{k}', \mathbf{r})$ 作内积, 得到

$$\begin{aligned} & \sum_j C_j \langle \phi_j(\mathbf{k}', \mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ & = E(\mathbf{k}) \sum_j C_j \phi_j(\mathbf{k}', \mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (5) \end{aligned}$$

* 国家自然科学基金(批准号: 60771059), 湖南省自然科学基金(批准号: 08JJ4002), 湖南省优秀博士学位论文基金(批准号: 200526), 湖南省教育厅科技项目(批准号: 08A005, 05B023)和长沙理工大学重点学科建设项目资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cscuzh@163.com

定义

$$\begin{aligned} H_{jj} &= \phi_j(\mathbf{k}', \mathbf{r}) | H | \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \\ S_{jj} &= \phi_j(\mathbf{k}', \mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (6)$$

上式简化为

$$\sum_j C_j (H_{jj} - E(\mathbf{k}) S_{jj}) = 0. \quad (7)$$

为使展开系数 $\{C_j\}$ 有非零解, 可得如下久期方程

$$\det(H_{jj} - E(\mathbf{k}) S_{jj}) = 0, \quad (8)$$

在上式中

$$\begin{aligned} H_{jj} &= \phi_j(\mathbf{k}', \mathbf{r}) | H | \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}'_n} \exp[i\mathbf{R}_n \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')] \\ &\quad + i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}'_n - \mathbf{R}_n) \gamma_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}'_n}, \end{aligned} \quad (9)$$

其中 $\gamma_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}'_n}$ 为 Hamilton 矩阵元,

$$\begin{aligned} \gamma_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}'_n} &= \phi^{\text{al}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_n) \left| \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \right| \\ &\quad \times \phi^{\text{al}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \end{aligned} \quad (10)$$

利用正交归一化条件

$$\begin{aligned} &\sum_{\mathbf{R}_n} \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(i\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k}) \\ &\times \sum_{\mathbf{R}'_n} \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(-i\mathbf{R}'_n \cdot \mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \end{aligned}$$

得

$$H_{jj} = \sum_{\mathbf{R}'_n} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}'_n)] \gamma_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}'_n}. \quad (11)$$

还可求得

$$\begin{aligned} S_{jj} &= \phi_j(\mathbf{k}', \mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}'_n} \exp[i\mathbf{R}_n \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') + i\mathbf{k}' \\ &\quad \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}'_n)] \beta_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}'_n}, \end{aligned} \quad (12)$$

其中

$$\beta_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}'_n} = \phi^{\text{al}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_n) | \phi^{\text{al}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (13)$$

利用正交归一化条件

$$\begin{aligned} &\sum_{\mathbf{R}_n} \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(i\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k}) \\ &\times \sum_{\mathbf{R}'_n} \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(-i\mathbf{R}'_n \cdot \mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \end{aligned}$$

得

$$S_{jj} = \sum_{\mathbf{R}'_n} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}'_n)] \beta_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}'_n}, \quad (14)$$

由(11)及(14)式, 易知

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \sum_{\mathbf{R}'_n} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}'_n)] \\ &\quad \times \phi_A^{\text{al}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_n) | \hat{H} | \phi_A^{\text{al}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \\ &= \phi_A^{\text{al}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | \hat{H} | \phi_A^{\text{al}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \\ &= \gamma_0 = H_{BB}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \sum_B \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)] \gamma_{AB} \\ &= H_{BA}^*, \end{aligned} \quad (16)$$

$$S_{AA} = S_{BB} = 1, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \sum_{\mathbf{R}'_n} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}'_n)] \beta_{AB} \\ &= S_{BA}^*, \end{aligned} \quad (18)$$

将(15)–(18)式写成矩阵形式

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \gamma_0 & H_{AB} \\ [H_{AB}]^* & \gamma_0 \end{bmatrix}, \quad (19)$$

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 & S_{AB} \\ [S_{AB}]^* & 1 \end{bmatrix}. \quad (20)$$

将(19)及(20)式代入(8)式中, 同时为简单起见, 令 $\gamma_0 = 0, \beta_{AB} = 0$, 可解得

$$E(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{|H_{AB}|^2}. \quad (21)$$

令 A 原子的位置矢量为 \mathbf{R} , 最近邻的 B 原子的位置矢量为 $\mathbf{R}'_i (i = 1, 2, 3, \dots, n)$, 则 B 到 A 的间距为

$$\Delta \mathbf{R}_i = \mathbf{R}'_i - \mathbf{R} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n), \quad (22)$$

其中 n 为与 A 原子键连的 B 原子个数, $\Delta \mathbf{R}_i$ 称为键长矢量, 大小为原子间键长. 所以

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= \pm \sqrt{|H_{AB}|^2} \\ &= \pm \left\{ \gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \dots + \gamma_n^2 + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \gamma_i \gamma_j \right. \\ &\quad \left. \times \cos[\mathbf{k} \cdot (\Delta \mathbf{R}_j - \Delta \mathbf{R}_i)] \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (23)$$

此即复式格子的 π 电子的紧束缚能量色散关系.

3. 石墨烯纳米带电子结构

石墨烯纳米带是某一个方向为有限尺寸的带状石墨结构, 即为典型的准一维系统. 石墨烯纳米带可分为三类: 椅型边纳米带、锯齿边纳米带及螺旋边纳米带. 如图 1 所示.

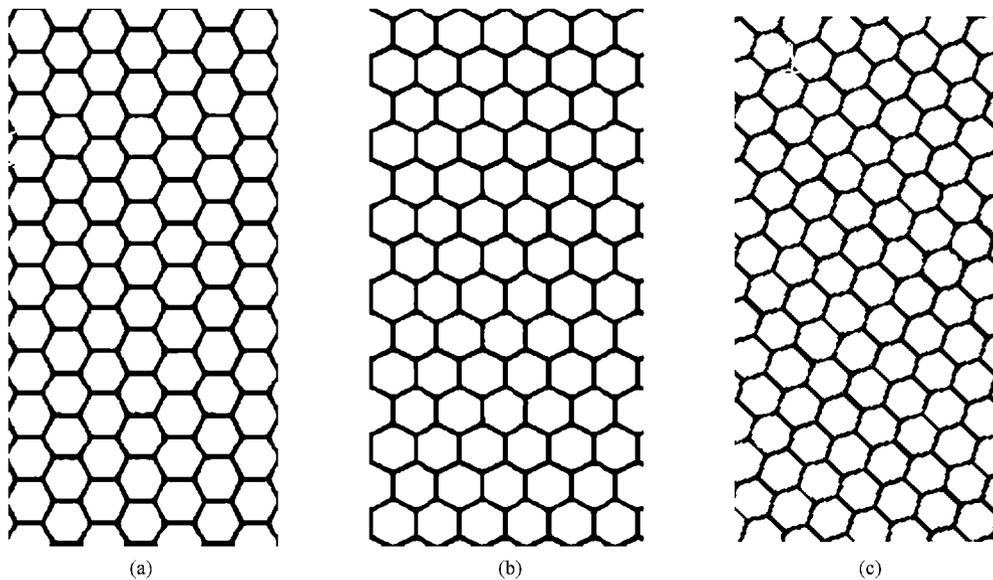


图1 石墨烯纳米带分类 (a)椅型边纳米带 (b)锯齿边纳米带 (c)螺旋边纳米带

假定石墨烯纳米带的长度方向为无限长、宽度为 L 。显然带内电子在宽度方向(横向)的运动受到刚性限制,基于此我们假定石墨烯纳米带的电子横向限制势为无穷大硬壁势。此外,带内非定域电子形成大 π 键,可视为在均匀正电荷背景中运动,所以带内电子的势能 V 可简化为常数 V_0 。平面带内电子的波函数为 $\Psi(x, y) = \phi(y)\psi(x)$, 容易推出 $\psi(x)$ 满足的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0\psi(x) = E\psi(x) \quad (|x| \leq L/2). \quad (24)$$

由于假定石墨烯纳米带的电子横向限制势为无穷大硬壁势,在带外则有

$$\psi(x) = 0 \quad (|x| > L/2). \quad (25)$$

令

$$k_x = \left[\frac{2\mu(E - V_0)}{\hbar^2} \right]^{1/2}, \quad (26)$$

则(24)式简化为

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k_x^2\psi(x) = 0 \quad (|x| \leq L/2), \quad (27)$$

其解为

$$\psi(x) = Ae^{ik_x x} + Be^{-ik_x x} \quad (|x| \leq L/2), \quad (28)$$

根据 ψ 的连续性,有

$$k_x = \frac{n\pi}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (29)$$

(29)式即为石墨烯纳米带横向波矢量子化条件。

3.1. 椅型边石墨烯纳米带电子结构

在石墨烯平面碳原子 A 的位置矢量为 R , 最近邻有三个碳原子 B , 其位置矢量为 R'_i ($i = 1, 2, 3$), 则 B 对 A 的位置为

$$\Delta R_i = R'_i - R \quad (i = 1, 2, 3), \quad (30)$$

ΔR_i 称为键长矢量, ΔR_i 的大小即为石墨烯平面上碳原子间键长, $|\Delta R_i| = a/\sqrt{3} = 0.142 \text{ nm}$, 其中 a 为石墨烯平面的基矢的长度^[6]。设石墨烯纳米带无机机械形变, 则有 $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma$ 。利用(23)(29)及(30)式, 我们推得椅型边石墨烯纳米带能量色散关系为

$$E(k_y) = \pm \gamma \left[1 + 4\cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{\sqrt{3}an\pi}{2L} + 4\cos^2 \frac{ak_y}{2} \right]^{1/2}, \quad (31)$$

其中 n 为能带指数。若椅型边石墨烯纳米带的宽度取为 $L = 1.002 \text{ nm}$, 利用(31)式(取 $\gamma = 2.66 \text{ eV}$)计算得到的导带如图2所示。显然, 此时的椅型边石墨烯纳米带为半导体型。

下面我们推导椅型边石墨烯为金属型的条件。

由(31)式, 当 $\cos \frac{\sqrt{3}an\pi}{2L} = -1$, $k_y = \pm \frac{2\pi}{3a}$ 时,

$E(k_y) = \alpha$ (即费米能级)。此时

$$L = \frac{\sqrt{3}an}{2(2n' + 1)} \quad (n' = 0, 1, 2, \dots), \quad (32)$$

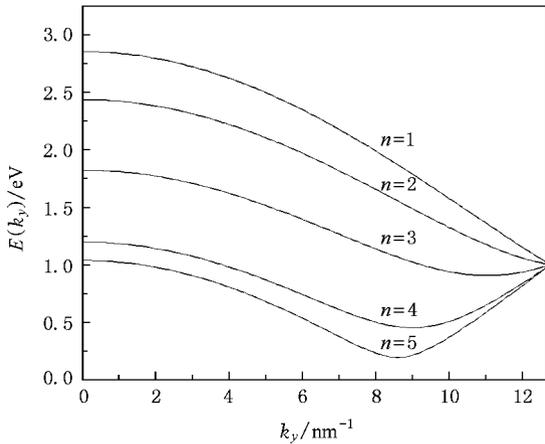


图2 椅型边石墨烯纳米带导带图(半导体型)

即当椅型边石墨烯纳米带的宽度 $L = \frac{\sqrt{3}an}{2(2n'+1)}$ 时为金属型, 否则为半导体型. 例如取 $L = \frac{\sqrt{3}a}{5}$ nm 时 (即取 $n' = n = 2$), 得到的导带结构如图 3 所示, 显然为金属型.

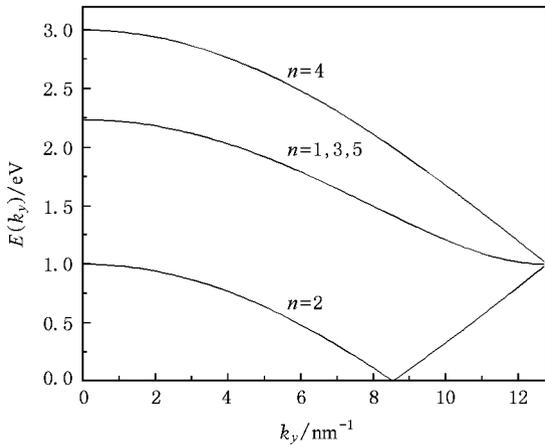


图3 椅型边石墨烯纳米带导带图(金属型)

3.2. 锯齿边石墨烯纳米带电子结构

将坐标轴逆时针旋转 30° , 得到锯齿边石墨烯纳米带, 同时设石墨烯纳米带无机机械形变, 则有 $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma$. 利用(23)(29)及(30)式, 我们推得锯齿边石墨烯纳米带能量色散关系为

$$E(k_y) = \pm \gamma \left[1 + 4 \cos \frac{an\pi}{2L} \times \left(\cos \frac{an\pi}{2L} + \cos \frac{\sqrt{3}}{2} ak_y \right) \right]^{1/2}, \quad (33)$$

其中 n 为能带指数. 若锯齿边石墨烯纳米带的宽度取为 $L = \frac{a}{5}$ nm, 利用(33)式(取 $\gamma = 2.66$ eV)计算得到的导带结构如图 4 所示. 显然, 此时的锯齿边石墨烯纳米带是半导体型的.

下面我们推导锯齿型石墨烯纳米带为金属型的条件. 在(33)式中令

$$\cos \frac{\sqrt{3}}{2} ak_y = 1,$$

$$\cos \frac{an\pi}{2L} = -\frac{1}{2},$$

此时, $E(k_y) = \alpha$ (即费米能级), 可得

$$k_y = 0, \quad (34)$$

$$L = \frac{3an}{\alpha(2n' + 1) \pm 2}, \quad (35)$$

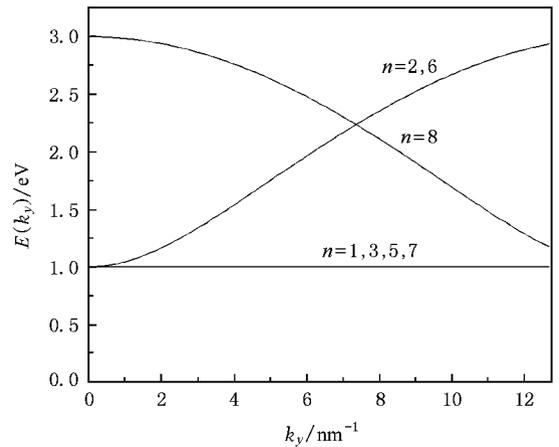


图4 锯齿边石墨烯纳米带导带图(半导体型)

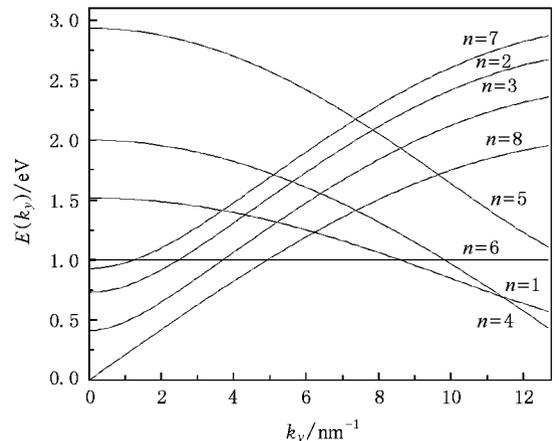


图5 锯齿边石墨烯纳米带导带图(金属型)

即当锯齿型石墨烯纳米带的宽度 L 满足(35)式时,

该纳米带为金属型,否则为半导体型.例如取 $L = \frac{6a}{29}$ 时(即取 $n = 8, n' = 9$ 时),其导带结构如图 5 所示,显然为金属型.

4. 结 论

首先推导出一般的复式格子在紧束缚模型下的

π 电子的能量色散关系.在此基础上,通过假定石墨烯纳米带的电子横向限制势为无穷大硬壁势,导出椅型边及锯齿型石墨烯纳米带的能量色散关系,并导出它们或为金属或为半导体时其宽度应满足的条件.结果表明,石墨烯纳米带的电子性质与其几何构型密切相关,所以通过控制几何构型,可将其调制成金属或不同带隙的半导体.这意味着石墨烯纳米带对于发展新型纳米器件具有重要意义.

- [1] 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
- [2] Morozov S V , Novoselov K S , Katsnelson M I , Schedin F , Ponomarenko L A , Jiang D , Geim A K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 016801
- [3] 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
- [4] Zhang Y B , Tan Y W , Stormer H L , Kim P 2005 , *Nature* **438** 201
- [5] Titov M , Beenakker C W J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 041401
- [6] Heesche H B , Jarillo H P , Oostinga J B , Vandersypen L M K , Morpurgo A F 2007 *Nature* **446** 56
- [7] Sasati K , Murakami S , Saito R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 113110
- [8] Wang Z F , Shi Q W , Li Q X , Wang X P , Hou J G , Zheng H X , Chen J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 053109
- [9] Liang W , Xiao Y , Ding J W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3714 (in Chinese) [梁 维、肖 杨、丁建文 2001 物理学报 **57** 3714]
- [10] Berger C , Song Z M , Li X B , Wu X S , Brown N , Naud C , Mayou D , Li T B , Hass J , Marchenkov A N , Conard E H , First P N , de Heer W A 2006 *Science* **312** 1191
- [11] Berger C , Song Z M , Li T , Li X , Ogbazghi A Y , Feng R , Dai Z , Grenet T , Marchenkov A N , Conard E H , First P N , de Heer W A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19912
- [12] Li X F , Chen K Q , Wang L L , Long M Q , Zou B S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 133511
- [13] Li X F , Chen K Q , Wang L L , Long M Q , Zou B S , Shuai S Z 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 064514
- [14] Zhang Z H , Peng J C , Zhang H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3515
- [15] Zhang Z H , Peng J C , Huang X Y , Zhang H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 085405
- [16] 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]
- [17] Liu C P , Ding J W , Yan X H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3472 (in Chinese) [刘超平、丁建文、颜晓红 2004 物理学报 **53** 3472]
- [18] Ponomarenko A , Schedin F , Katsnelson M I , Yang R , Hill E W , Novoselov K S , Geim A K 2008 *Science* **320** 356

Tight binding studies on the electronic structure of graphene nanoribbons^{*}

Hu Hai-Xin¹⁾ Zhang Zhen-Hua^{1)†} Liu Xin-Hai¹⁾ Qiu Ming¹⁾ Ding Kai-He¹⁾

¹⁾ *School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China*

(Received 17 September 2008 ; revised manuscript received 27 September 2008)

Abstract

Based on the π -electron energy dispersion relation of general compound lattices derived from the tight-binding model, and assuming that the transverse confinement potential of graphene nanoribbon is a infinite hard-wall potential, we obtain the energy dispersion relation of graphene nanoribbon and the conditions that determine whether it is metallic or semi-conducting. The results presented here show that the electronic structure of graphene nanoribbon is intimately related to its geometric structure (symmetry and width), so graphene nanoribbon can be modified as metallic or semi-conducting materials only by controlling its geometric configurations, which suggests that it is highly promising to use graphene nanoribbon to develop novel nano-scale devices.

Keywords : graphene nanoribbon, compound lattice, tight-binding model, electronic structure

PACC : 7125X, 7125, 7115

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60771059), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 08JJ4002), the Foundation of Excellent Ph.D Thesis of Hunan Province, China (Grant No. 200526), the Scientific Research Fund of the Education Department of Hunan Province, China (Grant Nos. 08A005, 05B023), and the Construction Program of the Key discipline in Changsha University of Science and Technology, China.

[†] Corresponding author. E-mail : cscuzzh@163.com