

点缺陷扶手型石墨烯量子点的电子性质研究*

姚志东¹⁾ 李炜²⁾ 高先龙^{1)†}

1) (浙江师范大学物理系, 金华 321004)

2) (复旦大学物理系, 上海 200433)

(2011年8月10日收到; 2011年10月20日收到修改稿)

基于有限差分方法, 数值求解了 Dirac 方程, 研究了垂直磁场下的点缺陷扶手型石墨烯量子点的能谱结构, 分析了尺寸大小对带隙的影响. 与无磁场时具有一定带隙 (带隙的大小与半径成反比) 的量子点相比, 在外加有限磁场下, 能谱中出现朗道能级, 最低朗道能级能量为零并与磁场强度无关, 并且朗道能级的简并度随着磁场的增加而增加. 进一步的计算表明, 最低朗道能级的简并度与磁场成线性关系, 与半径的平方成线性关系. 本文工作对基于石墨烯量子点的器件设计具有一定的指导意义.

关键词: 石墨烯, 量子点, 朗道能级, 带隙

PACS: 71.15.Mb, 75.75.-c

1 引言

自 2004 年, Geim 等^[1] 制备出石墨烯 (graphene) 以来, 石墨烯受到了全世界科学家的广泛关注和研究. 石墨烯是具有二维六角蜂巢晶格点阵结构的单层碳原子晶体, 它表现出一些丰富而奇异的电子性质, 如载流子可以看作是无质量的狄拉克费米子^[2], 以及半整数量子霍尔效应^[3,4], 和 Klein 隧穿效应^[5] 等. 基于石墨烯的特殊晶格结构, 人们可以将其加工成各种形状^[6], 最常见的是具有纳米展宽的纳米条带 (nanoribbons), 如扶手型 (armchair) 和锯齿型 (zigzag) 石墨烯纳米带. 对于扶手型石墨烯纳米带^[7], 当链的条数满足 $n = 3m + 2$ 时, 其中 m 为整数, 表现出金属行为, 此外表现出绝缘体行为. 然而对于锯齿型石墨烯纳米带, 始终存在零模边缘态的半金属行为. 因此, 物理学家们相信, 对于不同的切割角度, 纳米带将会呈现出完全不同的电、磁和光的特性^[8,9], 这为未来制作不同的石墨烯纳米器件提供了可能^[10,11]. 最近美国的研究小组^[12] 用化学方法成功制作出具有平滑边界的石墨烯纳米带, 并对受限于边界的电子分布进行了精确测量, 他们首次从实验的角度验证了电子受限于纳米边界并具有能隙. 基于此, 本

文研究石墨烯材料的另一种构型, 即具有点缺陷的石墨烯量子点, 其在理论和实验上也得到了广泛研究. 目前已有多个小组通过不同的实验方法制造出了石墨烯量子点, 研究了其在磁场下的能谱结构, 并在强磁场下观测到了朗道能级^[13]. 由于石墨烯中的载流子遵循无质量的线性 Dirac 方程, 其能谱结构与传统的二维电子气有着明显的不同. 例如, 石墨烯中的最低朗道能级能量为零^[3,14,15].

由于 Klein 隧穿效应, 量子点中的 Dirac 费米子不能通过静电场来束缚, 但可通过无穷质量的边界或非均匀磁场将其束缚在有限区域. 本文将通过数值求解 Dirac 方程, 研究具有点缺陷的圆盘形无穷质量边界的量子点在垂直磁场下的能谱结构, 分析量子点半径与能隙的关系, 并关注最低朗道能级的简并度与磁场以及量子点半径的关系, 计算结果对圆盘形石墨烯量子点的实际应用具有一定的指导意义.

2 计算模型和计算方法

2.1 理论模型

考虑半径为 R 的圆盘形石墨烯量子点, 磁场垂直于石墨烯平面, 此系统的哈密顿量可表示为^[16]

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974181) 资助的课题.

† E-mail: gaoxl@zjnu.edu.cn

$$\mathbf{H} = v_F(\mathbf{p} + e\mathbf{A}) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (1)$$

其中 $v_F \approx 1.0 \times 10^6$ m/s 为费米速度, $\mathbf{p} = -i\partial/\partial\mathbf{r}$, e 为电子电量, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ 为泡利矩阵. 在极坐标下, 矢势取为 $\mathbf{A} = A_\varphi \mathbf{e}_\varphi$, 利用高斯定理得到 $2\pi r A_\varphi = \pi r^2 B$, 其中 B 为磁场强度. 文献 [16] 考虑了电子被限制在石墨烯量子点内运动的无穷质量边界条件的问题, 即哈密顿量中还包含另一项 $\kappa V(r)\sigma_z$, 其中 $\kappa = \pm 1$ 分别对应布里渊区高对称点 K 点和 K' 点 (导带和价带的六个离散的接触点中不等价的两个点), $V(r)$ 为与质量相关的外势 $V(r)$, 在量子点内取为零, 即 $V(r) = 0 (r < R)$, 在量子点外取为无穷, 即 $V(r) = \infty (r > R)$. 此时可以用解析方法来求解, 而结果显示, K 点和 K' 点所对应的能谱不相同. 本文考虑扶手型边界条件, 能谱对应于 K 点和 K' 点是简并的, 因此只考虑 $\kappa = 1$ (K 点) 的情况并忽略电子自旋.

系统的本征方程为 $\mathbf{H}\varphi(r, \theta) = E\varphi(r, \theta)$, 其中 E 为本征能量, 波函数为二分量旋量

$$\varphi(r, \theta) = [\varphi^A(r, \theta), \varphi^B(r, \theta)]^T.$$

由于总的角动量算符 $J_z = l_z + \frac{\hbar}{2}\sigma_z$ 与哈密顿量对易, 即 $[H, J_z] = 0$, 其中 $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常量. 可以在极坐标下把系统的本征态设为 [17]

$$\begin{aligned} \varphi(r, \theta) &= \begin{pmatrix} \varphi^A(r, \theta) \\ \varphi^B(r, \theta) \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{r}} \begin{pmatrix} -i\zeta^A(r) e^{im\theta} \\ \zeta^B(r) e^{i(m+1)\theta} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 m 为角动量子数 ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), 代入本征方程可得到两个耦合的本征方程组

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \zeta^B(r) + \left(\frac{m+1/2}{r} + \frac{\pi B r}{\Phi_0} \right) \zeta^B(r) &= E \zeta^A(r), \\ -\frac{\partial}{\partial r} \zeta^A(r) + \left(\frac{m+1/2}{r} + \frac{\pi B r}{\Phi_0} \right) \zeta^A(r) &= E \zeta^B(r), \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\Phi_0 = h/e$ 为单位磁通量子.

2.2 计算方法

研究在中心处有点缺陷的圆盘型石墨烯量子点, 边界条件为扶手型 [18]. 可以采用有限差分的方法求解方程组 (3):

$$\zeta^A(r=0) = \zeta^B(r=0) = \zeta^A(r=R)$$

$$= \zeta^B(r=R) = 0, \quad (4)$$

则方程组 (3) 可以离散化为

$$\begin{aligned} \frac{\zeta^B(r_{i+1}) - \zeta^B(r_{i-1}))}{2dr} &+ \left(\frac{m+1/2}{r_i} + \frac{\pi B r_i}{\Phi_0} \right) \zeta^B(r_i) = \varepsilon \zeta^A(r_i), \\ -\frac{\zeta^A(r_{i+1}) - \zeta^A(r_{i-1}))}{2dr} &+ \left(\frac{m+1/2}{r_i} + \frac{\pi B r_i}{\Phi_0} \right) \zeta^A(r_i) = \varepsilon \zeta^B(r_i). \end{aligned} \quad (5)$$

方程组 (4) 可以写成对称矩阵的形式, 对于每一个 m 值对角化矩阵就可以得到相应的本征值, 从而得到体系的能谱结构. 本文中为了方便, 把石墨烯中碳-碳原子间距离 ($a = 0.142$ nm) 作为长度单位, $\hbar v_F$ 作为能量单位 [17].

3 计算结果与讨论

3.1 量子点半径大小对带隙的影响

由于方程 (1) 是载流子在石墨烯体材料的 K 点或 K' 点附近的低能近似, 因此, 为了使模型更合理地描述被研究的系统, 首先研究量子点的尺寸与能隙的关系. 这里分别计算了不同半径的量子点的带隙, 如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 随着半径的增大, 带隙逐渐减小, 当半径趋于无穷大时, 带隙则趋近于零. 此时石墨烯体系呈现半金属性. 此外, 通过拟合可以得知, 带隙的大小与量子点的半径成反比关系 [18], 即 $\Delta E_n \propto 1/R$. 这种反比关系与拓扑绝缘体的量子点现象相类似 [19]. 然而这种带隙与尺寸的关系与传统的半导体量子点有明显区别, 半导体量子点的带隙反比于半径的平方, 即 $\Delta E_n \propto 1/R^2$. 同时, 与扶手型石墨烯纳米带的带

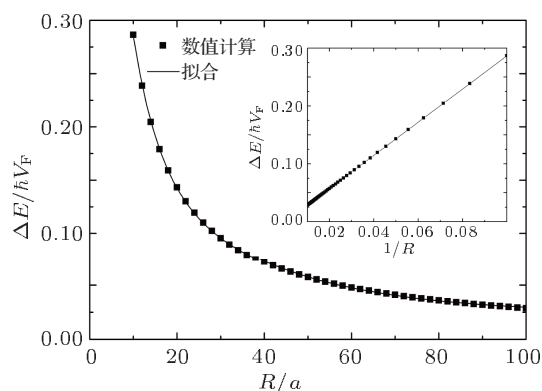


图 1 石墨烯量子点带隙与量子点半径的关系, 内插图为带隙与半径倒数的关系

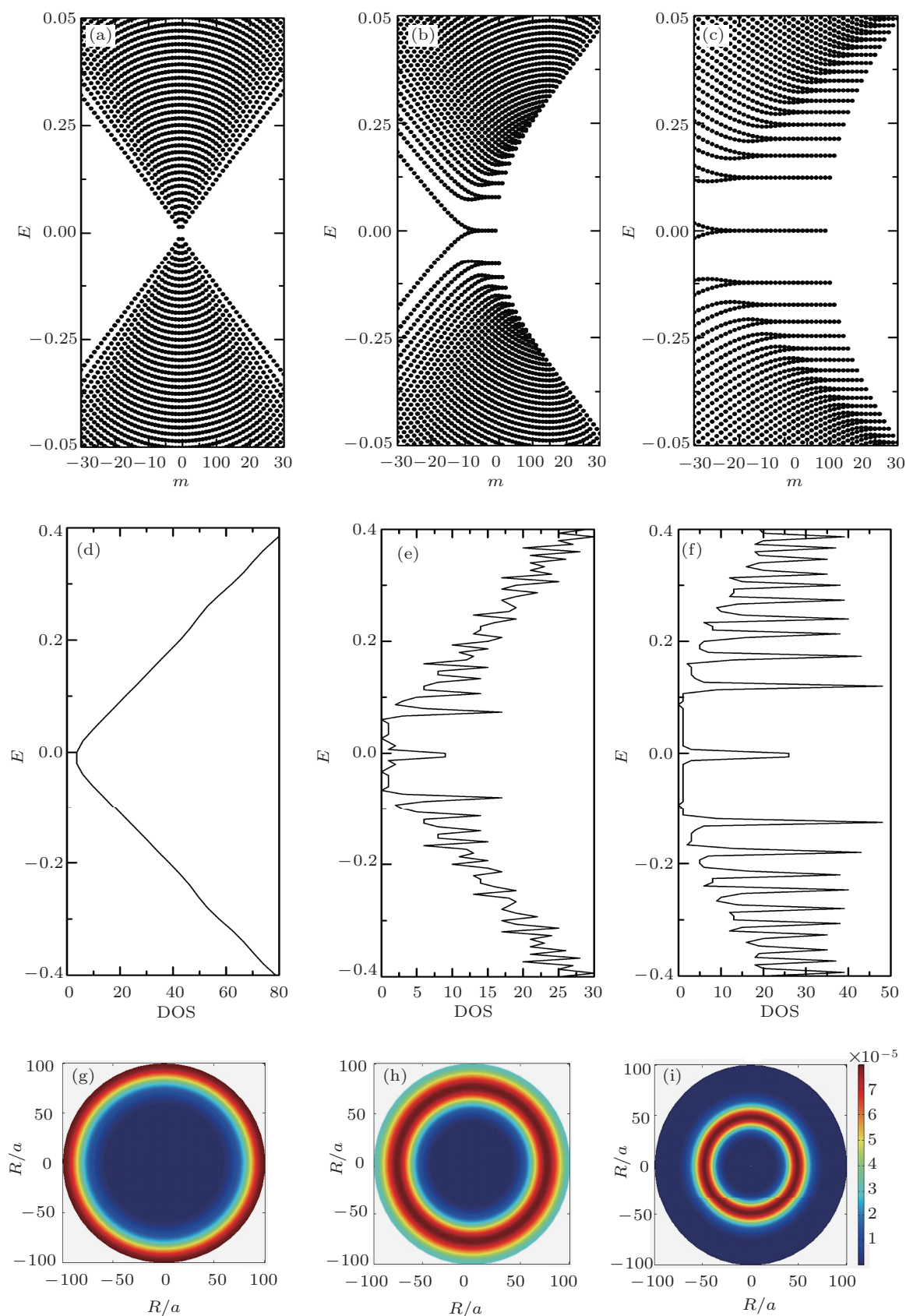


图2 石墨烯量子点 ($R = 100a$) 在不同磁场下的能谱结构、DOS 分布和 $m = -10$ 所对应的电子密度分布 (a) 能谱结构, $B = 0$; (b) 能谱结构, $B = 2$; (c) 能谱结构, $B = 5$; (d) DOS 分布, $B = 0$; (e) DOS 分布, $B = 2$; (f) DOS 分布, $B = 5$; (g) 电子密度分布, $B = 0$; (h) 电子密度分布, $B = 2$; (i) 电子密度分布, $B = 5$

隙随宽度变化关系 $\left(\Delta E_n \propto \left|2 \cos\left(\frac{2m+3}{3m+i}\pi\right)+1\right|\right)$, m 为链数, $i = 1, 2, 3$)^[7] 相比, 在宽度趋于无穷的极限下, 能隙都是以 $1/R$ 的方式趋于零. 这表明这些特性是 Dirac 粒子的固有属性. 为了更合理描述所研究的问题, 采用能隙较小时的较大的量子点尺寸 $R = 100a$. 此时系统中存在的这个小的能隙不影响所讨论的物理量的性质, 因此尺寸效应可以忽略不计.

3.2 磁场强度对能谱结构的影响

根据以上的模型以及计算方法, 计算了不同磁场下量子点的能谱结构, 如图 2 所示. 没有磁场 ($B = 0$) 时能谱分为正负能量两支并呈线性能谱结构, 这与具有无穷质量边界条件时的解析结果相符合^[20]. 正能量表示电子的能谱, 负的能量表示空穴的能谱. 正负能量对称, 这是石墨烯中电子-空穴对称性的反映. 同时, 可以看出没有外加磁场时, 由于时间反演对称性的存在, 能谱对于 m 为二重简并. 当存在外加磁场时, 时间反演对称性被破坏, 能谱结构发生了变化, 因此, 对于 m 的二重简并消失, 如图 2 (b), (c) 所示.

当有一定的外加磁场时, 能谱结构从线性的色散关系逐渐演化成朗道能级结构, 朗道能级在态密度 (DOS) 图中对应于一系列的尖峰 (如图 2 (e), (f) 所示), 且最低的朗道能级能量为零^[16,20-22]. 零能朗道能级受石墨烯的双子格对称性所保护. 如果破坏了石墨烯的双子格对称性, 零能朗道能级也将随之消失. 随着磁场的增加, 更高级的朗道能级明显出现, 同时使得朗道能级的简并度也随之增加. 图 2 中朗道能级间的间隔并不均匀, 与传统二维电子气系统的等间隔能级不同. 这种现象与实验所观测到的石墨烯体材料的量子霍尔效应相一致, 这是因为量子霍尔效应受材料的拓扑性质所保护, 而与具体的几何结构无关. 从图 2 还可以发现, 由于磁场的存在, 电子沿顺时针方向运动具有色散行为. 同时, 我们计算了不同磁场下所对应的电子的概率密度分布图, 如图 2(g)—(i) 所示. 从图中可知, 电子以角动量 m 旋转占据在朗道能级上, 局域在系统中, 只有少量的电子占据在朗道能级之间 (主要分布在边缘上) 的态, 并且沿边界顺时针方向手性旋转具有色散, 称为边缘态 (edge state), 也即为量子霍尔效应的边缘态.

为了进一步研究朗道能级和磁场的依赖关系, 本文计算了不同磁场下的能谱, 见图 3. 选取了正能

量最低和负能量最高的几个 m : $m = -5, \dots, 4$. 从图 3 可以看出, 在磁场下出现了 5 个朗道能级, $n = 0, \pm 1, \pm 2$ (分别对应于图 3 中的 $0LL, \pm 1LL, \pm 2LL$ 的位置). 最低朗道能级 ($n = 0$) 能量为零并与磁场大小无关, 而其余的朗道能级的能量则随着磁场的增大而增加. 通过拟合发现, 朗道能级与磁场的平方根成线性关系, 即 $E_n \propto \sqrt{B}$, 这与无穷大石墨烯的解析结果一致, 但不同于二维自由电子气 $E_n \propto B$. 随着磁场的增加, 分立的能级结构部分消失. 数值计算表明, 朗道能级和能级量子数 n 的关系为 $E_n \propto \sqrt{n}$, 这也与无穷大石墨烯的解析结果一致. 对于最低朗道能级, 正负能级随着磁场的增加在能量为零处交叠, 表明了电子空穴的渡越 (crossover), 这在实验上已经得到了验证^[23]. 当 $B = 0$ 时, 还可以看出能级并不等间距, 并且正能量最低值为有限值, 因此产生了带隙.

3.3 磁场与量子点大小对最低朗道能级简并度的影响

由图 2 和图 3 可以看出, 朗道能级的简并度随着磁场增大而增加, 为了研究最低朗道能级简并度与磁场的关系, 本文以最低朗道能级为例说明能量为零的态的简并度. 定义零能量时态的数目为 N_0 , 由图 4 可以看出, 而当外界磁场确定时, N_0 与 R 平方成正比, 即 $N_0 \propto R^2$. 这与二维自由电子气的最低朗道能级简并度相符 (在半径为 R 的圆盘体系中, 自由电子的最低朗道能级的简并度为 $N_0 = \frac{\pi R^2 B}{\Phi_0}$). 当体系大小确定时, 最低朗道能级的简并度与磁场 B 成正比, 即 $N_0 \propto B$.

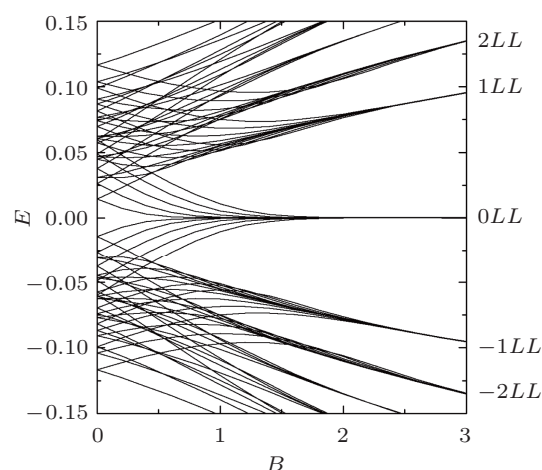


图 3 石墨烯量子点 ($R = 100a$) 的能谱与磁场的关系, 图中标识了 $n = 0, \pm 1, \pm 2$ 五个朗道能级

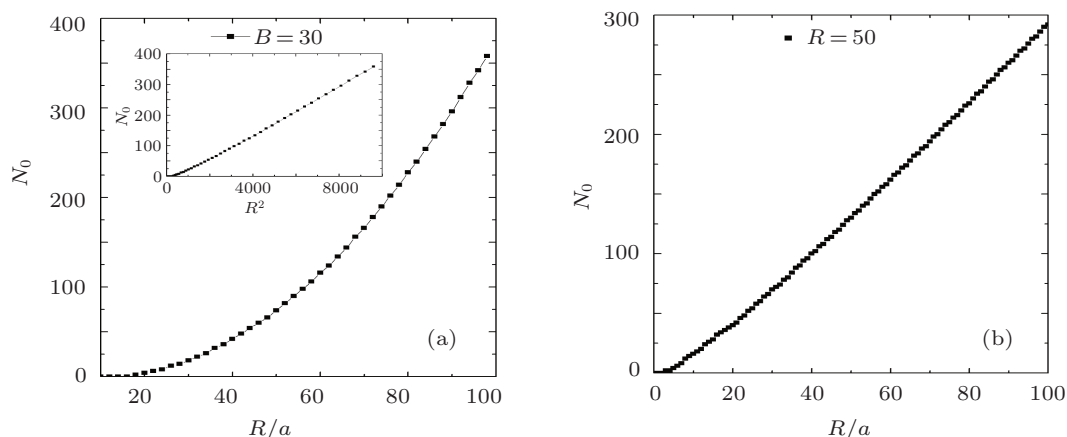


图4 最低朗道能级简并与量子点半径和磁场的关系 (a) 量子点半径, 内插图为 N_0 与半径平方的关系; (b) 磁场

4 结论

通过数值求解 Dirac 方程, 计算了磁场中扶手型边界条件下圆盘形石墨烯量子点的能谱结构以及尺寸大小对量子点带隙的影响. 发现带隙的大小与量子点半径成反比. 在强磁场下量子点会出现朗道能级, 最低朗道能级能量为零, 且朗道能级间距不均匀. 最低朗道能级态的简并与磁场大小成线性关系, 而与量子点半径的平方成线性关系.

同样本文也对具有锯齿形边界条件的圆盘型石墨烯量子点 [$\zeta^A(r=0) = \zeta^B(r=R) = 0$] 进行了数值研究. 没有外加磁场时, 具有锯齿形边界条

件的圆盘型石墨烯量子点的能谱对于 m 和 $-m$ 没有对称性, 系统存在能量为零的边界态, 所以此时的系统没有能隙. 外加磁场对 K 和 K' 点能谱的影响不同: 在有限磁场下, K 点中不会有新的零能态出现, 原来的边界态会随磁场的增强而逐渐变为最低朗道能级中的态; 而 K' 点则不同, 外界磁场会使新的零能态出现, 同时边界态能量以及密度分布并不随磁场增加而变化, 依然是边界态, 这导致谷间简并的解除. 以上结果为研究圆盘形石墨烯量子点的能谱结构以及能隙和边界的关系有帮助, 并对基于圆盘形石墨烯量子点的器件设计具有一定的指导意义.

- [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] 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
- [3] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [4] Nomura K, MacDonald A H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 256602
- [5] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K 2006 *Nat. Phys.* **2** 620
- [6] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S M, Geim A K, Acad P N 2005 *Science* **102** 10451
- [7] Zheng H X, Wang Z F, Luo T, Shi Q W, Chen J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 165414
- [8] 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]
- [9] Hu H X, Zhang Z H, Liu X H, Qiu M, Ding K H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7165 (in Chinese) [胡海鑫, 张振华, 刘新海, 邱明, 丁开和 2009 物理学报 **58** 7165]
- [10] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [11] Katsnelson M I 2007 *Mater. Today* **10** 20
- [12] Tao C G, Jiao L Y, Yazyev O V, Chen Y C, Feng J J, Zhang X W, Capaz R B, Tour J M, Zettl A, Louie S G, Dai H J, Crommie M F 2011 *Nat. Phys.* **7** 616
- [13] Ponomarenko L A, Schedin F, Katsnelson M I, Yang R, Hill E W, Novoselov K S, Geim A K 2008 *Science* **320** 356
- [14] Zheng Y, Ando T 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245420
- [15] Sharapov S G, Gusynin V P, Beck H 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075104
- [16] Schnez S, Ensslin K, Sigrist M, Ihn T 2008 *Phys. Rev. B* **78** 195427
- [17] Pereira V M, Nilsson J, Castro Neto A H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 166802
- [18] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [19] Chang K, Lou W K 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 206802
- [20] Peres N M R, Rodrigues J N B, Stauber T, Lopes dos Santos J M B 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 344202
- [21] Ho J H, Lai Y H, Chiu Y H, Lin M F 2007 *Physica E* **40** 1722
- [22] Zhang Z Z, Chang K, Peeters F M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235411
- [23] Guttinger J, Stampfer C, Libisch F, Frey T, Burgdorfer J, Ihn T, Ensslin K 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 046810

Electronic properties on the point vacancy of armchair edged graphene quantum dots*

Yao Zhi-Dong¹⁾ Li Wei²⁾ Gao Xian-Long^{1)†}

1) (*Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China*)

2) (*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(Received 10 August 2011; revised manuscript received 20 October 2011)

Abstract

Based on the numerically solved Dirac equations, we study the electronic properties of the point vacancy of the graphene quantum dots with armchair boundary conditions under magnetic field. The size effect on the gap is analyzed. Without magnetic fields, quantum dot has finite energy gap which is proportional to the inverse of the radius of the dot. In the presence of the magnetic field, there appear Landau levels. The lowest Landau level has zero energy and is irrelevant to the magnetic field. With the increase of the magnetic field, the degeneracy of the Landau levels will increase. We further analyze the relationship between the lowest Landau level in the presence of magnetic field and the size of the quantum dot. The result shows that the degeneracy is linearly dependent on the magnetic field and the square of the radius. Our calculation will be possibly helpful in designing the device based on the graphene quantum dots.

Keywords: graphene, quantum dot, Landau level, energy gap

PACS: 71.15.Mb, 75.75.-c

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974181).

† E-mail: gaoxl@zjnu.edu.cn