

有限尺寸石墨烯的电子态*

邓伟胤 朱瑞 邓文基†

(华南理工大学物理系, 广州 510641)

(2012年11月26日收到; 2012年12月21日收到修改稿)

根据 π 电子的紧束缚模型, 通过有限系统的 Bloch 定理方法, 解析计算了有限尺寸石墨烯的电子态和能带. 研究发现, 其电子态有且只有两类, 分别是驻波态和边缘态. 驻波态时, 波函数形式是两个方向都是正弦函数; 边缘态时, 波函数形式是 Armchair 边界的方向是双曲正弦函数, Zigzag 边界的方向是正弦函数. 其能带由总碳原子数 N 个离散的本征值组成, 推导了定量计算边缘态的本征值个数的表达式, 并通过态密度来分析边缘态的存在和与无限大情况的一致性. 所有的分析中数值结果与解析理论都完全一致, 当两个受限方向都变成无限长时, 可以得到与无限大石墨烯相同的结果.

关键词: 紧束缚模型, 石墨烯, 边缘态, 态密度

PACS: 73.20.At, 73.22.Pr, 71.15.Ap

DOI: 10.7498/aps.62.087301

1 引言

自 2004 年成功制备石墨烯^[1]以来, 人们从实验和理论两方面对石墨烯进行大量的研究^[2], 2010 年石墨烯的相关研究获得了诺贝尔物理学奖. 石墨烯是复式六角晶格结构, 能带具有类似光锥的色散特征, 在低能态下描述石墨烯的状态方程是相对论量子力学的 Dirac 方程^[3], 而不是 Schrödinger 方程, 由此导致了石墨烯具有一系列独特的物理性质, 诸如半整数量子 Hall 效应^[4-6]、Klein 佯谬^[7]、电子颤动^[8,9]等. 这些独特的性质使其具有广泛的潜在应用, 例如极有可能成为新一代的计算机芯片材料^[1,10]等. 为了接近实际的系统, 以得到可能的应用, 人们更加关注有限尺寸的石墨烯系统的物理性质, 最常见的系统就是 Zigzag 型边界石墨烯纳米带 (ZGNRs) 和 Armchair 型边界石墨烯纳米带 (AGNRs)^[11], 另外还有半无限的石墨烯纳米条带^[12,13]. 这些都是准一维的石墨烯系统, 通过紧束缚模型方法或者 Dirac 方程方法, 它们的电子态和能带可以解析地求解^[14-19]. 例如文献 [14] 给出了 ZGNRs 的电子态解析式, 它的电子态有驻波态

和边缘态两种类型; 文献 [17] 给出了 AGNRs 的电子态解析式, 结果表明只有驻波态. 值得注意的是, 这些工作都只是针对石墨烯纳米带, 而不是两个方向都是有限的石墨烯.

本文研究的是两个方向都是有限的石墨烯系统, 其中一方向是 Zigzag 型边界, 另一个方向是 Armchair 型边界. 首先, 在紧束缚近似下, 对其中的碳原子进行排序, 确定边界条件. 在此基础上, 选择合适的超原胞, 并应用有限系统的 Bloch 定理方法, 解析地求出其满足边界条件的电子态和能带; 然后讨论电子态的形式和能带性质. 结果表明电子态有且只有两种, 分别是驻波态和边缘态. 驻波态时, 波函数形式是两个方向都是正弦函数; 边缘态时, 波函数形式是 Armchair 边界的方向是双曲正弦函数, Zigzag 边界的方向是正弦函数. 其能带由总碳原子数 N 个离散的本征值组成. 我们推导了定量计算边缘态的本征值个数的表达式, 并通过态密度来分析边缘态的存在和与无限大情况的一致性. 总而言之, 有限尺寸的石墨烯包含了 ZGNRs 和 AGNRs 的性质, 所有的分析中数值方法与理论都完全一致. 利用这些结论, 可以进一步计算基于有限尺寸石墨烯的一些有趣的物理问题, 比如基于石墨烯系统的量

* 国家自然科学基金 (批准号: 11004063) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 2012ZZ0076) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: phwj Deng@scut.edu.cn

子抽运 [20] 和散粒噪声 [21,22] 等.

2 模型与方法

有限尺寸石墨烯的结构如图 1 所示, x 方向上每一平行 x 轴的行有 N 个原子, 如图中平行 x 轴的点虚线框所示, 其中 N 是偶数, 有 $N/2$ 个 A 原子, A 原子用绿色表示, $N/2$ 个 B 原子, B 原子用红色表示; y 方向上每一 Zigzag 型的列有 M 个原子, 如图 1 中平行 y 轴的点线框所示. 我们只讨论上下 Armchair 边界的两端是相同原子的情况, 因为两端的原子不同时上下边界的左右端不再是 Armchair 边界, 此时 M 为奇数; 整个有限尺寸的石墨烯结构中一共有 $N \times M$ 个原子. 图 1 中间的虚线框是由 A, B 格点组成的超原胞, 一共有 4 个原子, 其序号分别为 $A(n+1, m+1)/B(n+1, m+2)/B(n+2, m+1)/A(n+2, m+2)$. 紧束缚近似下单电子哈密顿为

$$\widehat{H} = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle \langle i| + \sum_i \sum_{\delta} t_{i,i+\delta} |i\rangle \langle i+\delta|, \quad (1)$$

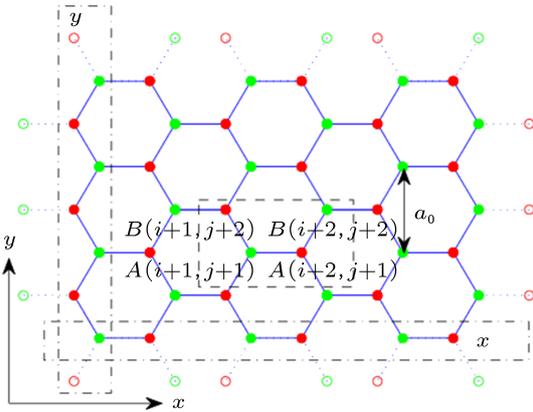


图 1 有限尺寸的石墨烯模型, 其中上下端是 Armchair 型边界, 左右端是 Zigzag 边界, 中间虚线框是由 A, B 格点组成的超原胞, 含 4 个碳原子

其中 $|i\rangle$ 表示位于格点 i 处的原子轨道, ε_i 是相应的座能量, $t_{i,i+\delta}$ 表示电子由格点 i 到最近邻格点 $i+\delta$ 的跃迁能, 求和遍及所有格点和最近邻, 根据 (1) 式可以得到每个格点的本征方程. 按照超原胞里的序号方式来排序原子时, 容易知道只需列出两个格点的本征方程即可表示所有格点的方程, A 格点和 B 格点各一条; 而事实上由于 $A(n+1, m+1)$ 和 $A(n+2, m+2)$ 原子在应用 x 方向或 y 方向的 Bloch 定理的不等价性, 因此还需区别对待这两个原子, 同样 B 格点也是如此, 因此独立的格点方程有四条, 分别是超原胞的四格点, 即

$$t_0 B_{n+1, m} + \varepsilon A_{n+1, m+1}$$

$$+ t_0 B_{n+1, m+2} + t_0 B_{n+2, m+1} = 0,$$

$$t_0 A_{n+1, m+1} + \varepsilon B_{n+1, m+2}$$

$$+ t_0 A_{n+1, m+3} + t_0 A_{n, m+2} = 0,$$

$$t_0 A_{n+2, m} + \varepsilon B_{n+2, m+1}$$

$$+ t_0 A_{n+2, m+2} + t_0 A_{n+1, m+1} = 0,$$

$$t_0 B_{n+2, m+1} + \varepsilon A_{n+2, m+2}$$

$$+ t_0 B_{n+2, m+3} + t_0 B_{n+3, m+2} = 0, \quad (2)$$

其中 $n = 2i$ ($i = 0, 1, 2, \dots$), $m = 2j$ ($j = 0, 1, 2, \dots$), $\varepsilon = E - \varepsilon_i$, E 是本征能量, 选作能量零点, 即 $\varepsilon_i = 0$, 所以 $\varepsilon = E$; $-t_0$ 是最近邻的跃迁能, $t_0 = 2.7$ eV; $A_{n+1, m+1}$, $B_{n+1, m+2}$ 等是格点的波函数. 上下端 Armchair 边界条件为

$$B_{n+1, 0} = A_{n+2, 0} = B_{n+1, M+1} = A_{n+2, M+1} = 0. \quad (3)$$

左右端 Zigzag 边界条件为

$$A_{0, m+2} = B_{N+1, m+2} = 0. \quad (4)$$

值得注意的是, 由于排序的原因, 每一列的原子中包含 A, B 两类原子, 而一端的 Zigzag 边界中只包含一类原子, 另一类原子我们不需要考虑, 即 $B_{0, m+2}$, $A_{N+1, m+2}$ 不在边界条件中.

研究有限系统的能带和电子态, 可以用 Bloch 定理得到尝试波函数, 然后通过能带的简并关系等求出其中满足边界关系的波函数, 进而确定本征值的取值, 这种方法称为有限系统的 Bloch 定理方法. 对于有限尺寸的石墨烯, 由 Bloch 定理可设能量本征态的尝试波函数为

$$\begin{cases} A_{n+1, m+1} = A_1 e^{i\sqrt{3}(n+1)k_x a_0/2} e^{i(m+1)k_y a_0/2}, \\ B_{n+1, m+2} = B_1 e^{i\sqrt{3}(n+1)k_x a_0/2} e^{i(m+2)k_y a_0/2}, \\ B_{n+2, m+1} = B_2 e^{i\sqrt{3}(n+2)k_x a_0/2} e^{i(m+1)k_y a_0/2}, \\ A_{n+2, m+2} = A_2 e^{i\sqrt{3}(n+2)k_x a_0/2} e^{i(m+2)k_y a_0/2}, \end{cases} \quad (5)$$

其中 a_0 是石墨烯的晶格常数, 如图 1 所示. 把 (5) 式的尝试波函数代入本征方程组 (2) 式, 根据 Cramer 法则, 得

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_0^2 - 1 + t_y^2 e^{i\sqrt{3}k_x a_0} & \varepsilon_0 t_x t_y e^{i\sqrt{3}k_x a_0/2} \\ \varepsilon_0 t_x t_y e^{-i\sqrt{3}k_x a_0/2} & \varepsilon_0^2 - 1 + t_y^2 e^{-i\sqrt{3}k_x a_0} \end{vmatrix} = 0, \quad (6)$$

其中 $t_x = e^{-i\sqrt{3}k_x a_0/2} + e^{i\sqrt{3}k_x a_0/2}$, $t_y = e^{-ik_y a_0/2} + e^{ik_y a_0/2}$, ε_0 是无量纲的能量, 即 $\varepsilon = \varepsilon/t_0$. 设 $k_y a_0/2 \equiv \gamma + i\kappa$, $\sqrt{3}k_x a_0/2 \equiv \beta + i\alpha$, $t_y = e^{i\gamma} e^{-\kappa} + e^{-i\gamma} e^{\kappa}$, 解得

$$\varepsilon^2 = 1 + t_y^2 \pm t_x t_y$$

$$=1+t_y^2 \pm t_y (e^{-\alpha} + e^{\alpha}) \cos \beta \pm it_y (e^{-\alpha} - e^{\alpha}) \sin \beta. \quad (7)$$

虚数部分为零, 容易知道只有 5 种情况, 为

$$\left\{ \begin{array}{l} 1) \kappa = \alpha = 0, \\ 2) \kappa = \sin \beta = 0, \\ 3) \sin \gamma = \sin \beta = 0, \\ 4) \sin \gamma = \alpha = 0, \\ 5) \cos \beta = 0, \quad \cos \gamma = 0. \end{array} \right. \quad (8)$$

先分析情形 1) 和情形 2) 两种情况. 此时 $\kappa = 0$, y 方向波矢为实数, 能带关系为

$$\varepsilon^2 = 1 + 4 \cos^2 \gamma \pm 2 \cos \gamma (e^{-\alpha} + e^{\alpha}) \cos \beta \pm 2i \cos \gamma (e^{-\alpha} - e^{\alpha}) \sin \beta. \quad (9)$$

它的允许取值分成两大类, 或者波矢为实数, 即 $\alpha = 0$; 或者 $\beta = 0, \pi$, 波矢具有非零的虚部, α 待定.

3 解析结果与分析

根据上述模型, 当石墨烯 x 方向和 y 方向都趋

$$\phi_n^{\pm}(\mathbf{k}) = \begin{cases} -A \sin(\sqrt{3}nk_x a_0/2) \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n, m \rightarrow 2m) \\ \pm(-1)^{\mu+1} A \sin[\sqrt{3}(n-(N+1))k_x a_0/2] \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n, m \rightarrow 2m+1) \end{cases},$$

$$\phi_{n+1}^{\pm}(\mathbf{k}) = \begin{cases} \pm(-1)^{\mu+1} A \sin[\sqrt{3}(n-(N+1))k_x a_0/2] \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n+1, m \rightarrow 2m) \\ -A \sin(\sqrt{3}nk_x a_0/2) \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n+1, m \rightarrow 2m+1) \end{cases}, \quad (12)$$

其中波函数的正负号表示 (9) 式的正负能带, 以下求出的波函数也如此表示. 归一化系数为

$$A(k_x) = \sqrt{\frac{8}{M+1}} \left[2N+1 - \frac{\sin(\sqrt{3}(N+1)k_x a_0) + \sin(\sqrt{3}Nk_x a_0)}{\sin(\sqrt{3}k_x a_0)} \right]^{-1/2}, \quad (13)$$

在尺寸确定时只与波矢 k_x 有关, 波矢 k_x 满足

$$\frac{t_y + e^{-i\sqrt{3}k_x a_0/2}}{t_y + e^{-i\sqrt{3}k_x a_0/2}} e^{i\sqrt{3}(N+1)k_x a_0/2} = e^{i\mu\pi}, \quad (14)$$

其中参数 μ 是整数, 它决定波函数的宇称. 波矢 k_y

于无限大时, 这时两个方向的波矢都只能取实数, 即 $\alpha = 0, \kappa = 0$, 得到的能带为

$$\varepsilon^2 = 1 + 4 \cos^2 \gamma \pm 4 \cos \gamma \cos \beta, \quad (10)$$

这正是无限大石墨烯的能带关系 [23]. 对于有限尺寸石墨烯, 注意到 (9) 式的能带关系是偶函数关系, 即

$$\begin{aligned} \varepsilon(-k_x) &= \varepsilon(k_x), \\ \varepsilon(-k_y) &= \varepsilon(k_y), \\ \varepsilon(-\mathbf{k}) &= \varepsilon(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (11)$$

两个方向都存在简并关系, 为简单起见, 先讨论 Armchair 边界, 再讨论 Zigzag 边界, 把简并的尝试波函数线性组合, 选择特殊的波矢量 \mathbf{k} 以保证波函数的边条件 (3) 和 (4) 式得到满足.

3.1 驻波态

在情形 1) 下, 当 (9) 式的能带取相加时, 利用有限系统 Bloch 定理方法, 可求出满足边条件 (3) 和 (4) 式的波函数:

的约束关系为

$$(M+1)k_y a_0/2 = \eta\pi, \quad (15)$$

其中 η 为依赖于尺寸 M 的整数, $\eta \in [1, (M+1)/2]$. 因此, 归一化系数与 Armchair 边界方向的波矢 k_x 有关, 而两个受限方向的波矢都有约束条件, Zigzag 边界方向的波矢 k_y 只与该方向的粒子数个数 M 有关, 而 Armchair 边界方向的波矢 k_x 不但与该方向的粒子数个数 N 有关, 与 Zigzag 边界方向的波矢 k_y 也有关.

当 (9) 式的能带取相减时, 同理可求出其波函数及波矢的约束关系为

$$\phi_n^{\pm}(\mathbf{k}) = \begin{cases} A \sin(\sqrt{3}nk_x a_0/2) \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n, m \rightarrow 2m) \\ \mp(-1)^{\mu+1} A \sin[\sqrt{3}(n-(N+1))k_x a_0/2] \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n, m \rightarrow 2m+1) \end{cases},$$

$$\phi_{n+1}^{\pm}(\mathbf{k}) = \begin{cases} \pm(-1)^{\mu+1}A \sin[\sqrt{3}(n-(N+1))k_x a_0/2] \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n+1, m \rightarrow 2m) \\ -A \sin(\sqrt{3}nk_x a_0/2) \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n+1, m \rightarrow 2m+1) \end{cases}, \quad (16)$$

其中归一化系数 A 和 (13) 式一样. 波矢量 k_x 满足

$$\frac{t_y - e^{-i\sqrt{3}k_x a_0/2}}{t_y - e^{-i\sqrt{3}k_x a_0/2}} e^{i\sqrt{3}(N+1)k_x a_0/2} = e^{i\mu\pi}, \quad (17)$$

波矢量 k_y 和 (15) 式一样. 因此, 取加减号不同的能带的区别是相位因子 (17) 式不同, 并且波函数的宇称有所改变, 但是波函数的模方是不变的, 电子的概率分布一样. 因此, 有限尺寸石墨烯的驻波态是两个方向都是正弦函数的波函数. 图 2 给出了两个确定能量的驻波态. 图 2(a) 是能量最大的电子态概率密度分布, 其图像可由 (12) 式描述, 是一个两个方向都只有一个周期的驻波; 由于其能量最大, 由能量关系 (7) 式容易知对应的 k_x 和 k_y 都是最小值, 而周期长度与波矢是倒数关系, 因此无论是 x 方向还是 y 方向都是只有一个周期, 这就是图 2(a) 所示的一个波峰的图像. 图 2(b) 是 x 方向为双周期, y 方

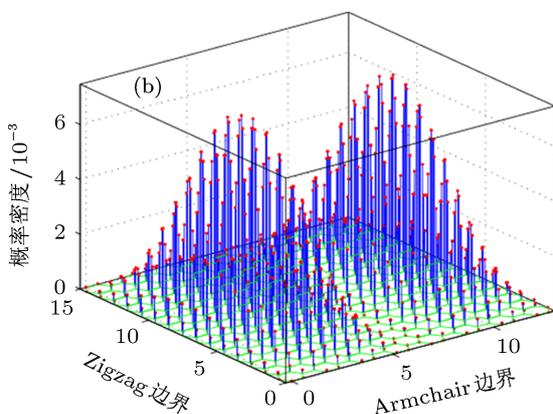
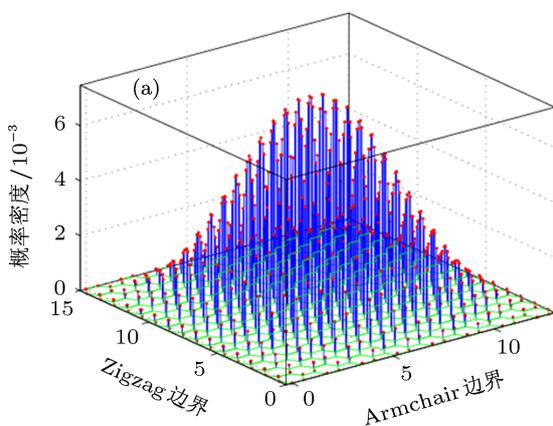


图 2 有限尺寸石墨烯的驻波态, 有限石墨烯的尺寸是 $N=16$, $M=31$, E 的单位能量是跃迁能的负值 t_0 , $t_0=2.7$ eV
(a) $E=2.9786$; (b) $E=2.9433$

向为单周期的图像, 随着能量不断趋于零, 两个方向的周期都会不断地增加, 而电子态的变化也就由平缓变得陡峭, 也就是说电子的局域性越来越强.

3.2 边缘态

在情形 2) 下, $\sin\beta=0$, 因此 $\beta=0, \pi$. 先取 $\beta=0$ 分析, 有 $\sqrt{3}k_x a_0/2=i\alpha$. 当 (9) 式的能带取相加的时, 利用有限系统 Bloch 定理方法, 可求出满足边条件 (3) 和 (4) 式的波函数:

$$\phi_n = \begin{cases} A_1 \sinh(-n\alpha) \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n, m \rightarrow 2m), \\ \mp A_1 \sinh[-n\alpha + (N+1)\alpha] \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n, m \rightarrow 2m+1), \end{cases}$$

$$\phi_{n+1} = \begin{cases} \mp A_1 \sinh[-n\alpha + (N+1)\alpha] \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n+1, m \rightarrow 2m), \\ A_1 \sinh(-n\alpha) \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n+1, m \rightarrow 2m+1). \end{cases} \quad (18)$$

其中归一化系数

$$A_1(\alpha) = \sqrt{\frac{8}{M+1}} \times \left[\frac{e^{2N\alpha} - e^{-2N\alpha} + e^{(2N+2)\alpha} - e^{-(2N+2)\alpha}}{e^{2\alpha} - e^{-2\alpha}} - 2N - 1 \right]^{-1/2}, \quad (19)$$

k_y 的约束关系与 (15) 式一样, 虚波矢的约束关系

$$e^{(N+1)\alpha} = \sqrt{\frac{t_y + e^\alpha}{t_y + e^{-\alpha}}}, \quad (20)$$

其中 $t_y = 2\cos(k_y a_0/2)$. 当能带取相减时, 可同理求出波函数和限制关系

$$\phi_n = \begin{cases} -A_1 \sinh(-n\alpha) \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n, m \rightarrow 2m), \\ \pm A_1 \sinh[-n\alpha + (N+1)\alpha] \sin(mk_y a_0/2) & (n \rightarrow 2n, m \rightarrow 2m+1), \end{cases}$$

$$\phi_{n+1} =$$

$$\begin{cases} \mp A_1 \sinh[-n\alpha + (N+1)\alpha] \sin(mk_y a_0/2) \\ (n \rightarrow 2n+1, m \rightarrow 2m), \\ A_1 \sinh(-n\alpha) \sin(mk_y a_0/2), \\ (n \rightarrow 2n+1, m \rightarrow 2m+1), \end{cases} \quad (21)$$

其中归一化系数和能带取正号时一致. 限制关系为

$$e^{(N+1)\alpha} = \sqrt{\frac{t_y - e^\alpha}{t_y - e^{-\alpha}}}, \quad (22)$$

由 (20) 和 (22) 式可知, 每个 α 的相反数也是其中的根. 因此, 有限尺寸石墨烯的边缘态是 Armchair 边界方向是正弦函数, 而 Zigzag 边界方向是双曲正弦函数; 没有两个方向都是双曲正弦的形式. 图 3 给出了两个确定能量的边缘态形式, 它们均可以用 (18) 式描述, 图 3(a) 是 y 方向双周期的边缘态, x 方向衰减得很快. 图 3(b) 是 y 方向三周期的边缘态, 其能量比图 3(a) 的能量高, 因此相对来说 x 方向衰减得慢一些, 这是因为虚波矢 α 与能量有关, 由能带关系 (9) 式容易知道, 随着能量趋于零, 实波矢 k_y 和虚波矢 α 都越来越大. 因此随着能量趋于零, x 方向的周期不断变大, 周期个数不断减少, 这和驻波态时刚好相反; y 方向由于 α 的变大使得指数衰减越来越强, 到最后几乎只有两端的边界才有波函数概率密度存在; 由于概率密度越来越局限在边界, 其数值也不断地增大. 当能量为零时, 波函数概率密度完全局域于边界, 此时 k_y 最大为 π , 但是这只是极限情况, 当尺寸很小时不一定能达到, 这和 Zigzag 型边界的石墨烯纳米带不一样, 因为在有限尺寸石墨烯中 Armchair 型边界的存在使得 k_y 只能取离散的值.

事实上, 在以上讨论的 (9) 式相加和相减的能带中, 只有其中一种有边缘态, 具体说只有 $|t_y|$ 与 $e^{\pm\alpha}$ 为相减关系时, 才有边缘态的解. 以下假设 $t_y > 0$ 进行证明, 此时由 (20) 式得

$$t_y = \frac{e^\alpha (1 - e^{2N\alpha})}{e^{2(N+1)\alpha} - 1}, \quad (23)$$

容易知道上式是小于零的, 因此没有解. 在我们选取的波矢范围内, 即波矢 $\sqrt{3}k_x a_0 \in (0, \pi]$, $k_y a_0 \in (0, \pi]$, $t_y > 0$, 这时正能带是没有边缘态的. 当 $\beta = \pi$ 时, $\sqrt{3}k_x a_0/2 = \pi + i\alpha$. 按照相同的思路, 可求出和 $\beta = 0$ 一样的结果; 也就是说, $\beta = 0$ 和 $\beta = \pi$ 是同一回事, 它们得到相同的波矢, 相同的本

征值和波函数, 因此讨论时只要选一个即可.

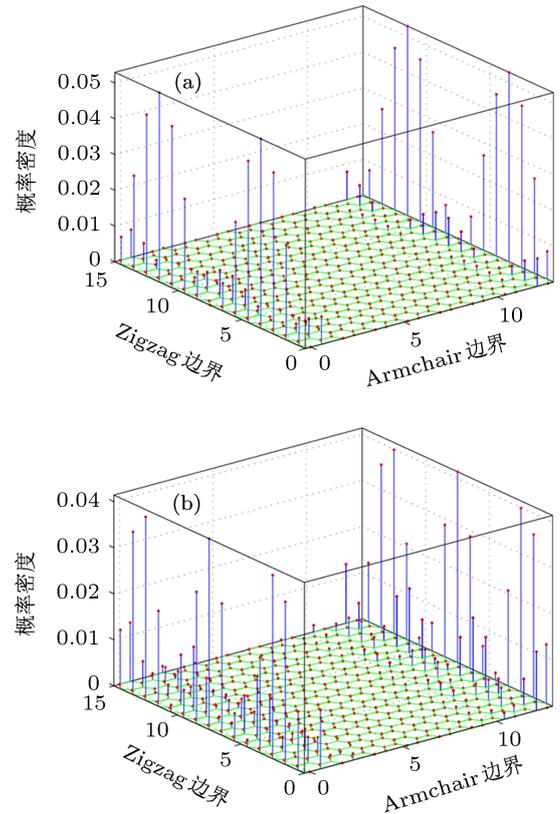


图3 有限尺寸石墨烯的边缘态. 有限尺寸石墨烯的尺寸是 $N = 16$, $M = 31$. E 的单位能量是跃迁能的负值 t_0 . (a) $E = 2.4 \times 10^{-7}$; (b) $E = 0.0001$

3.3 本征值的讨论

以上讨论了电子态的解析式和有关性质, 接下来分析有限尺寸石墨烯的本征值. 对于每行有 N 个原子, 每列有 M 个原子的有限尺寸石墨烯, 其中 N 是偶数, M 是奇数, 只有 $N \times M$ 个本征值, 它只是一个周期里的 $1/4$ 取值, 类似于平面中的一个象限. 其中 k_y 波矢的取值有 $(M+1)/2$ 个, 当 $k_y = (M+1)/2$ 时, 相加的能带和相减的能带得到相同的值; 而每一个 k_y 值都对应 $N/2$ 个 k_x (含 α) 值, 因此本征值个数为

$$\left(\frac{M-1}{2} \times 2 + 1\right) \times 2 \times \frac{N}{2} = M \times N, \quad (24)$$

和格点数对应. 通过对边缘态的波矢约束关系分析, 得到边缘态的本征值个数可由 η 的个数表示为

$$\frac{M+1}{\pi} \arccos\left(\frac{N}{2(N+1)}\right) < \eta < \frac{M+1}{2}, \quad (25)$$

其中 η 是满足波矢 k_y 约束关系 (15) 式的整数值. 态密度定义为 $\text{DOS}(E) = 2(\Delta n/\Delta E)/(N \times M)$, 其中 Δn 是能量范围 E 到 $E + \Delta E$ 内的状态数, $(N \times M)/2$

是样品的原胞总数. 我们作出了三个不同尺寸的石墨烯的态密度图像, 如图 (4) 所示, 选择 $\Delta E = 6/19$. 可以看到: 当能量在零附近时态密度是不为零的, 而无限大石墨烯在能量为零处的态密度为零, 所以在低能态下样品存在边缘态; 随着尺寸的不断增大, 边缘态的状态数不断减少, 在 $N = 202, M = 201$ 的有限尺寸中, 已经很接近无限大石墨烯的态密度图像 [24], 这表明结果的一致性; 而能量在 $\pm t_0$ 附近时, 三个不同尺寸的态密度都是最大值, 此时的能级高度简并, 因此态密度很大; 另外, 积分态密度关于正负能量对称.

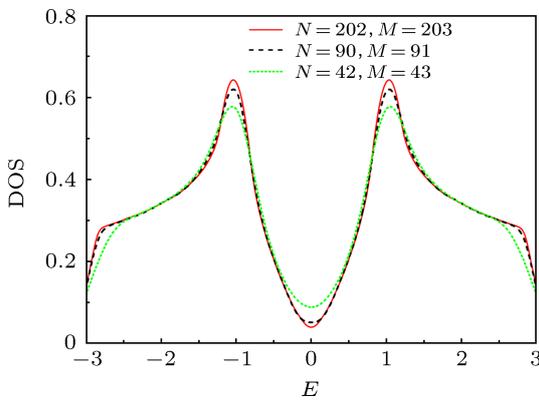


图 4 有限尺寸的石墨烯的态密度, E 的单位能量是跃迁的负值 t_0

当 $k_y = (M+1)/2$ 时, 即 $k_y a_0 = \pi$ 时, $t_y = 0$. 由能带 (9) 式可知当电子态是驻波态时有 $\varepsilon^2 = 1$, 与

$$\begin{aligned} \phi_n^\pm(\mathbf{k}) &= \begin{cases} -A \sin(\sqrt{3}nk_x a_0/2) \sin(m\pi/3) & (n \rightarrow 2n, m \rightarrow 2m), \\ \pm A(-1)^{\mu+1} \sin[\sqrt{3}(n-(N+1))k_x a_0/2] \sin(m\pi/3) & (n \rightarrow 2n, m \rightarrow 2m+1), \end{cases} \\ \phi_{n+1}^\pm(\mathbf{k}) &= \begin{cases} \pm A(-1)^{\mu+1} \sin[\sqrt{3}(n-(N+1))k_x a_0/2] \sin(m\pi/3) & (n \rightarrow 2n+1, m \rightarrow 2m), \\ -A \sin(\sqrt{3}nk_x a_0/2) \sin(m\pi/3) & (n \rightarrow 2n+1, m \rightarrow 2m+1). \end{cases} \end{aligned} \quad (28)$$

y 方向上当 m 为 3 的倍数时波函数为零, 因此有限尺寸石墨烯的模型上与之对应的那些行的波函数都为零; 而 x 方向是驻波, 并且是简单格子的驻波形式. 整个有限尺寸石墨烯的物理图像是对应于 y 方向上两两断开的一维有限简单格子原子链, 一共有 $(M+1)/3$ 条原子链. 因此, 在驻波态下, 当 $t_y = 0$ 时, 有限尺寸石墨烯变成 x 方向上两两断开的梯子之和; 当 $t_y = 1$ 时, 有限尺寸石墨烯变成 y 方向上两两断开的一维有限原子链之和.

以上只讨论了 (8) 式的前两种情况. 事实上, 情形 3) 是情形 2) 的特殊情况, 情形 4) 是情形 1) 的特殊情况, 情形 5) 已经包含在情形 1) 和 2) 的讨论中,

k_x 取值无关, 因此是 $N/2$ 重简并的, 由驻波态的表达式可得概率密度为

$$\begin{aligned} P_{n,m} &= P_{n+1,m} = 0, \\ P_{n+1,m+1} &= P_{n,m+1} = |P_0|^2, \end{aligned} \quad (26)$$

其中 P_n 是一个常数, n 是由于简并而使得波函数线性组合, 不同区域有着不同的概率. 从物理图像看, $t_y = 0$ 将有 t_y 的相互作用断开, 因此从 x 方向上看整块石墨烯变成了连连断开的梯子模型, 一共有 $N/2$ 条梯子. 对于每一条梯子, 梯子两端的概率密度都是一样的, 而能级的高度简并使得整块石墨烯的波函数是各条梯子波函数的线性叠加. 图 5(a) 是 $n = 8$ 的梯子的波函数概率密度. 当电子态是边缘态时, 从以上对边缘态的讨论可知, 此时能量为零, 波函数概率密度完全局域于边界. 图 5(b) 是 $N = 10, M = 99$ 的有限尺寸石墨烯完全局域于边界上的边缘态. 另外, 如果 $M+1$ 是 3 的倍数, 当 $k_y = (M+1)/6$ 时, 即 $k_y a_0 = \pi/3$ 时, $t_y = 1$, 容易验证这时不存在边缘态, 由 (9) 式得驻波态的能量关系为

$$\varepsilon^2 = 2 \pm 2 \cos(\sqrt{3}k_x a_0/2), \quad (27)$$

结合 (14) 和 (17) 式的 k_x 波矢约束关系, 容易求得 $\sqrt{3}k_x a_0/2 = 2\mu\pi/(2N+1)$, 其中 $\mu \in [1, N/2]$. 我们选如下正能带的波函数分析, 即

只有 M 为奇数时才会产生的特殊情况. 因此, 有限尺寸的石墨烯包含了 ZGNRs 和 AGNRs 的性质. 最后, 对能带的 (9) 式和约束关系 (15) 式进行分析可知, 当 y 方向尺寸趋于无限长时, 即 M 趋于无限大时, k_y 可连续取值, 这正是 Zigzag 型石墨烯纳米带的能带关系; 同样地, 当 x 方向尺寸趋于无限长时, 为 Armchair 型石墨烯纳米带的能带关系, 表明以上的结果具有一般性.

4 结论

在紧束缚近似下, 计算了有限尺寸石墨烯的电

子态和能带. 选择合适的超原胞, 并进行排序, 应用有限系统的 Bloch 定理, 可以解析地求出其电子态和能带. 其电子态有两类, 分别是驻波态和边缘态, 并且只有这两种形式. 驻波态时, 波函数形式在两个方向都是正弦函数; 边缘态时, 波函数形式在 Armchair 边界的方向是双曲正弦函数, 在 Zigzag 边界的方向是正弦函数. 同时我们得到了两种电子态

波矢的受限条件和归一化系数的性质, 以及能量的大小与电子态的形状关系. 其能带由 N 个离散的值组成, 经推导得到了定量计算边缘态的本征值个数的表达式, 并通过态密度说明边缘态的存在和与无限大情况的一致性, 还解释了某些特定的本征值下波函数的有趣形式. 在所有的分析中数值结果与解析理论完全一致.

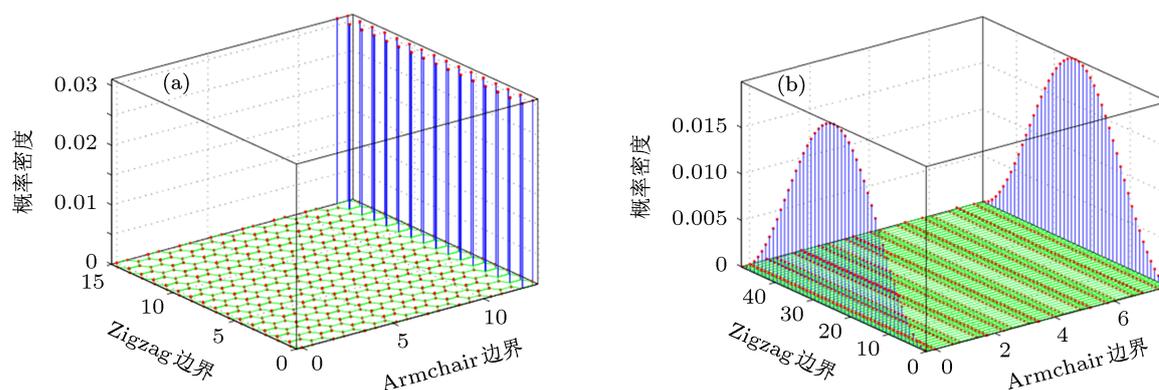


图 5 两个特殊的有限尺寸石墨烯电子态, E 的单位能量是跃迁能的负值 t_0 (a) $N = 16, M = 31, E = 1$; (b) $N = 10, M = 99, E = -9.5 \times 10^{-13}$.

- [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] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [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] Nomura K, MacDonald A H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 256602
- [6] Brey L, Fertig H A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195408
- [7] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K 2006 *Nat. Phys.* **2** 620
- [8] Rusin T M, Zawadzki W 2008 *Phys. Rev. B* **78** 125419
- [9] Rusin T M, Zawadzki W 2009 *Phys. Rev. B* **80** 045416
- [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, Conrad E H, First P N, de Heer W A 2006 *Science* **312** 1191
- [11] Ezawa M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045432
- [12] Klein D J 1994 *Chem. Phys. Lett.* **217** 261
- [13] Jiang L W, Zheng Y S, Yi C S, Li H D, Lue T Q 2009 *Phys. Rev. B* **80** 155454
- [14] Wakabayashi K, Sasaki K, Nakanishi T, Enoki T 2010 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11** 054504
- [15] Sasaki K, Murakami S, Saito R 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 074713
- [16] Sasaki K, Murakami S, Saito R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 113110
- [17] Zheng H X, Wang Z F, Luo T, Shi Q W, Chen J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 165414
- [18] Brey L, Fertig H A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235411
- [19] Fujita M, Wakabayashi K, Nakada K, Kusakabe K 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1920
- [20] Zhu R, Chen H M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 122111
- [21] Zhu R, Guo Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 252113
- [22] Guo X X, Liu D, Li Y X 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 242101
- [23] Wallace P R 1947 *Phys. Rev.* **71** 622
- [24] Bena C, Kivelson S A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125432

Electronic state of the limited graphene^{*}

Deng Wei-Yin Zhu Rui Deng Wen-Ji[†]

(Department of Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(Received 26 November 2012; revised manuscript received 21 December 2012)

Abstract

The limited graphene means that two directions of graphene are limited, one is zigzag type boundary and the other is armchair type boundary. Based on the tight-binding model, the electronic state and band of the limited graphene are given analytically. The results show that there are only two kinds of electronic states, i.e., the standing wave state and edge state. For the standing wave state, the wave function is in the form of sine function in two directions; for the edge state, the wave function is in the form of hyperbolic sine function in the direction of armchair boundary and in the form of sine function in the direction of zigzag boundary. The band is composed of total carbon atom number N discrete eigenvalues. The expression of quantitatively calculating the number of eigenvalues of edge state is deduced. Through the density of states of the limited graphene we analyze the existence of the edge state and the consistency in the infinity case. The results from the analytical method are the same as the numerical results. When the width of two restricted boundary goes into infinity, the result of the limited graphene tends to that in the infinity case.

Keywords: the tight-binding model, graphene, edge state, density of states

PACS: 73.20.At, 73.22.Pr, 71.15.Ap

DOI: 10.7498/aps.62.087301

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11004063) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 2012ZZ0076).

[†] Corresponding author. E-mail: phwjden@scut.edu.cn