

# 旋转双层石墨烯的电子结构\*

吴江滨<sup>1)</sup> 张昕<sup>1)</sup> 谭平恒<sup>1)†</sup> 冯志红<sup>2)</sup> 李佳<sup>2)</sup>

1) (中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

2) (河北半导体研究所, 专用集成电路重点实验室, 石家庄 050051)

(2013年3月2日收到; 2013年4月19日收到修改稿)

本文将第一性原理和紧束缚方法结合起来, 研究了层间不同旋转角度对双层石墨烯的电子能带结构和态密度的影响. 分析发现, 旋转双层石墨烯具有线性的电子能量色散关系, 但其费米速度随着旋转角度的减小而降低. 进一步研究其电子能带结构发现, 不同旋转角度的双层石墨烯在  $M$  点可能会出现大小不同的带隙, 而这些带隙会增强双层石墨烯的拉曼模强度, 并由拉曼光谱实验所证实. 通过对比双层石墨烯的晶体结构和电子态密度, 发现  $M$  点带隙来自于晶体结构中的“类 AB 堆垛区”.

**关键词:** 旋转双层石墨烯, 第一性原理, 紧束缚, 电子结构

**PACS:** 73.22.Pr, 71.15.Mb, 71.15.-m

**DOI:** 10.7498/aps.62.157302

## 1 引言

石墨烯(Graphene)是一种由碳原子以  $sp^2$  杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜, 是只有一个碳原子厚度的二维原子晶体. 2004年, 曼彻斯特大学的研究小组第一次通过机械剥离法得到了单层的石墨烯<sup>[1]</sup>. 该制备方法也能得到双层或者多层石墨烯<sup>[2]</sup>. 多层石墨烯同样可以通过在 SiC 表面进行热分解外延得到<sup>[3]</sup>. 在没有掺杂的情况下, 单层和双层石墨烯是无带隙的半导体, 但是单层石墨烯具有线性的能量色散关系<sup>[4,5]</sup>, 而双层石墨烯的色散是二次的<sup>[6]</sup>. 通过对双层石墨烯加外电场可以实现对其带隙的调控, 从而使其具有潜在的应用价值<sup>[7-10]</sup>. 双层石墨烯的“弱局域化现象”也和单层石墨烯以及其他二维系统有很大不同<sup>[11,12]</sup>. 一般地认为此现象来自石墨最常见的 AB 堆垛结构(或者称为 Bernal 堆垛). 然而, 实验所制备的双层石墨烯往往不具有严格的 AB 堆垛结构, 特别是由 SiC 外延生长的石墨烯会产生严重的无序堆垛方式. 这种无序堆垛方式可以认为是其中的一层石墨烯在 AB 堆垛的情况下旋转一定角度而得到<sup>[13]</sup>. 因此研

究相应的堆垛方式(旋转角度)对于双层乃至多层石墨烯的电子能带结构的影响是十分必要和有意义的工作<sup>[14,15]</sup>.

在实验上, Schmidt 等<sup>[16]</sup>证明任意旋转角度的旋转双层石墨烯都可以通过人为制备出来, 以至于性质通过人为调控的旋转双层石墨烯可成为符合下一代纳电子器件要求的基础材料<sup>[17]</sup>. 此外, Hicks 等的角分辨光电子能谱测量表明, 旋转的多层外延石墨烯具有微弱的层间相互作用<sup>[18]</sup>. 另一方面, Li 等<sup>[19]</sup>和 Luican 等<sup>[20]</sup>的实验表明, 隧道显微镜显示在低的旋转角度情形下, 双层石墨烯层间具有很强的相互作用, 出现了载流子速度的重整化, 以及范·霍夫奇点离开狄拉克点的情况. 在理论上, Lopes dos Santos 等<sup>[21]</sup>等利用紧束缚方法, 研究了较小旋转角度的双层石墨烯的能带结构, 发现在狄拉克点附近呈现线性的电子能量色散关系. 而 Mele<sup>[22]</sup>也用长波理论计算了旋转角度为  $30^\circ \pm 8.213^\circ$  的双层石墨烯, 及其靠近狄拉克点附近的能带图像. 此外 Trambly de Laissardiere 等<sup>[23]</sup>也探讨了旋转双层石墨烯中的层间相互作用对狄拉克电子行为的影响.

为了更好地为实验探索石墨烯在光电子学方

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2009CB929301)和国家自然科学基金(批准号: 11225421, 10934007)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: phtan@semi.ac.cn

面的应用提供指导,对旋转双层石墨烯的电子能带结构进行系统的研究是十分必要的. 本文将第一性原理和紧束缚方法结合起来,研究了旋转双层石墨烯的电子能带结构和电子能量色散关系随双层石墨烯层间旋转角度的变化,并探求了产生其特殊电子能带结构的原因.

## 2 计算模型与方法

单层石墨烯的原胞内存在两个不等价的碳原子(A和B). 而双层石墨烯有两种常见的堆垛方式: AA堆垛(turbostratic stacking)、AB堆垛(Bernal stacking). 所谓的AA堆垛即为上下两个碳原子层组成的六元环完全重合,即上下两层对应的A原子和B原子各自重合;而AB堆垛则是上层的A原子和B原子分别与下层的B原子和A原子重合,也就是AB堆垛相对于AA堆垛平移了一个C-C键的距离,如图1(a)所示. 显然地,当以AA堆垛双层石墨的任意一个碳原子为旋转对称中心,将其中一层石墨烯旋转  $n \times \pi/3$  后,其堆垛方式就变为AB堆垛方式.

为了更好地描述双层石墨烯的层间旋转情况,我们在单层石墨烯上取基矢:  $\mathbf{a}_1(\sqrt{3}/2, -1/2)$  和  $\mathbf{a}_2(\sqrt{3}/2, 1/2)$ , 则存在整数  $m, n$  使得在上下

两个石墨烯平面内分别有矢量  $\mathbf{V}_1 = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{V}_2 = m\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_1$ . 这两个矢量大小相等,方向不同. 将其中的一层石墨烯在其所在的平面内以某一个原子为中心旋转,使得  $\mathbf{V}_1$  和  $\mathbf{V}_2$  重合,则这时的旋转角度  $\theta$  有

$$\cos \theta = \frac{n^2 + 4nm + m^2}{2(n^2 + nm + m^2)},$$

旋转之后形成的原胞对应的基矢为

$$\mathbf{T}_1 = \mathbf{V}_2 = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2,$$

$$\mathbf{T}_2 = -m\mathbf{a}_1 + (m+n)\mathbf{a}_2.$$

原胞内的碳原子数为  $N = 4(n^2 + nm + m^2)$ . 值得注意的是: 当  $\theta \sim 0^\circ$  时,  $m$  和  $n$  很大,  $|m-n|$  很小; 当  $\theta \sim 30^\circ$  时,  $|m-n|$  很大; 当  $\theta \sim 60^\circ$  时, 也就是接近AB堆垛时,  $m = 1(n = 1)$  而  $n(m)$  很大. 另外,如图1(c)所示,在旋转之后双层石墨烯晶格的某些局域范围内将分别出现“类AB堆垛”和“类AA堆垛”的情形. 所谓的“类AB堆垛”就是在局部区域石墨烯的堆垛方式和严格的AB堆垛方式很接近,只出现了很小的平移和旋转,对于“类AA堆垛”也是同理的. 显然地,不同的堆垛方式将影响双层石墨烯上下层间的相互作用,从而对其能带结构产生不同的影响,这个将在后面深入讨论.

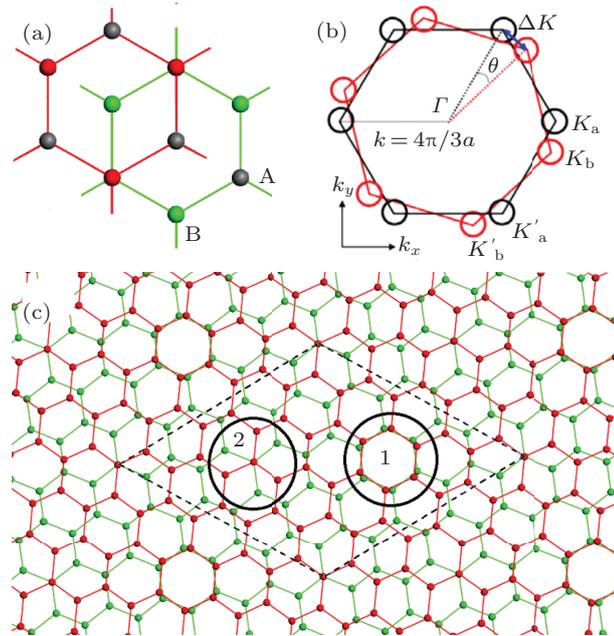


图1 (a) AB堆垛双层石墨烯示意图; (b) 旋转双层石墨烯的第一布里渊区示意图; (c) 旋转双层石墨烯(1.7)示意图(其中虚线框为该旋转石墨烯的晶胞,1为“类AA堆垛”区,2为“类AB堆垛”区)

通过上述的几何分析, 可见旋转双层石墨烯的原胞大小和  $m, n$  的取值是密切相关的. 例如, 取  $(m, n) = (1, 2)$ , 此时的旋转角度为  $21.787^\circ$ , 其原胞的晶格常数为  $6.509 \text{ \AA}$ , 每个原胞内的原子数为 28; 取  $(m, n) = (1, 10)$ , 此时的旋转角度为  $9.5^\circ$ , 其原胞的晶格常数为  $14.964 \text{ \AA}$ , 每个原胞内的原子数为 148. 而旋转双层石墨烯的第一布里渊区的大小也是依赖于  $m$  和  $n$  的取值的. 图 1(b) 给出了旋转双层石墨烯的布里渊区, 其中  $\mathbf{K}_a$  为第一层石墨烯的第一布里渊区的基矢, 而  $\mathbf{K}_b$  为第二层石墨烯的第一布里渊区的基矢. 两个第一布里渊区基矢旋转后产生的矢量差为  $\Delta\mathbf{K}$ , 显然地,  $|\Delta\mathbf{K}| = |\mathbf{K}_a| \times 2 \times \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ . 另外, 可以证明  $\Delta\mathbf{K}$  为旋转后的双层石墨烯的原胞所对应的第一布里渊区的基矢 [21].

本文理论计算所采用的软件为密度泛函修正的紧束缚计算软件包 Dftb+ [24], 其势函数采用基于交换关联泛函为局域密度近似 (LDA) [25] 中的 CA-PZ [26] 近似方法的 mio-1 [23]; 而对于晶胞原子数小于 200 的模型同时采用基于密度泛函理论 [27,28] 的 Siesta 软件包 [29] 的计算结果, 并将其与 Dftb+ 的计算结果进行了比较. 在 Siesta 的计算中, 交换关联泛函同为局域密度近似中的 CA-PZ 近似方法, 采用了双 Zeta 极化轨道函数 (DZP) 作为基组, 基矢展开波函数截断能为 250 Ryd. 在结构优化时, 原子受力

的收敛精度为  $0.05 \text{ eV/\AA}$ . 对所有模型的  $K$  点的精度均大于  $30/\text{Å}$ . 对于所有的层间距, 均采用实验值  $\sim 3.35 \text{ \AA}$ .

为了保证计算结果的准确性, 我们对上述参数进行了测试. 首先我们计算了不同的精度对归一化费米速度的影响, 归一化费米速度即双层旋转石墨烯的费米速度比去单层石墨烯的费米速度. 图 2(a) 所示为 Siesta 计算的 (1,4) 旋转石墨烯归一化费米速度随收敛精度变化的结果. 由图可知, 当收敛精度小于  $0.08 \text{ eV/\AA}$  时归一化费米速度就与更小的精度的结果非常的接近, 对于 Dftb+ 也有同样的结果. 因此兼顾计算的精度和效率, 原子受力的收敛精度选择为  $0.05 \text{ eV/\AA}$  是合理的. 其次, 考虑层间距对电子结构计算的影响, 我们用 Siesta 计算了不同旋转角度的双层石墨烯在层间距分别为实验值和理论值时的归一化费米速度. 所谓理论值即经过结构优化之后使得体系能量到达极小值时的层间距, 这里为  $\sim 3.24 \text{ \AA}$ . 如图 2(b) 所示, 分别计算了 (1,4), (1,10), (1,16), (1,25), (1,45) 的旋转双层石墨烯, 结果显示, 采用实验值的层间距相较于理论值归一化费米速度均只下降约 1.4%. 可以看出层间距对于所有的旋转角度的电子结构的影响是一样的, 因此不影响定性的分析, 而且 1.4% 变化对于后面的定量计算其实是可以忽略的. 所以, 层间距采用实验值对电子结构计算精度并没有影响.

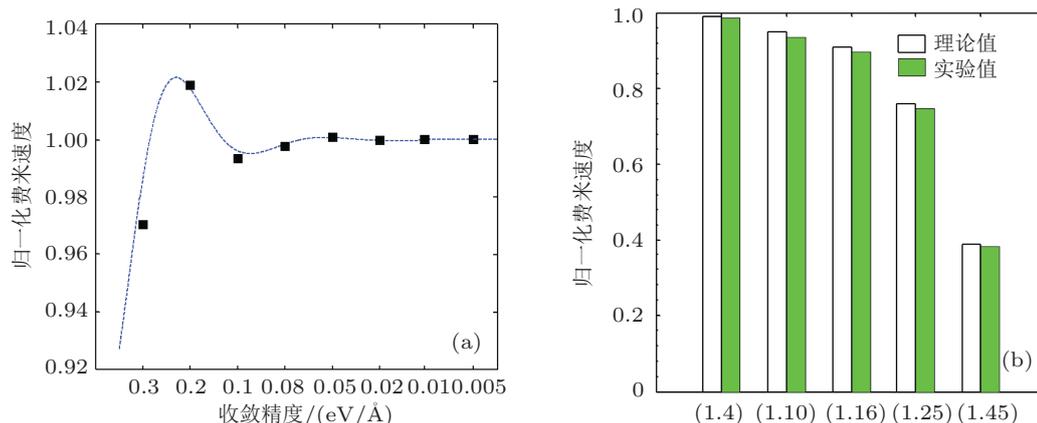


图 2 (a) Siesta 计算的 (1,4) 旋转石墨烯归一化费米速度随收敛精度变化; (b) 不同旋转角度的双层石墨烯归一化费米速度与层间距的关系

### 3 结果与讨论

#### 3.1 旋转双层石墨烯的电子能量色散关系

我们计算了具有不同旋转角度, 即不同手性

(不同  $m$  和  $n$  取值) 的旋转双层石墨烯的电子能带结构, 如图 3(a) 所示. 该图给出了 Dftb+ 计算的手性分别为 (1,10), (1,16), (1,25) 和 (1,45) 的旋转双层石墨烯第一布里渊区的能带结构. 根据上文分析可知, 随着旋转角度的变化, 双层石墨烯的晶胞和第

一布里渊区大小也将发生变化,因此为了具有可比性,我们在每一个旋转石墨烯的能带图上画出了相同晶胞大小的单层石墨烯的能带结构(虚线).从图中可以看出,对于不同手性的旋转双层石墨烯,在狄拉克点附近都表现出了线性的电子能量色散关系.这一点和单层石墨烯是一致的.也就是说,电子在旋转双层石墨烯中表现出和在单层石墨烯中一样的行为,而AB堆垛的双层石墨烯的类抛物线色散关系并没有在旋转石墨烯狄拉克点附近表现出来,这是一个很有趣的现象.这一点上实验上也得到了Hass等<sup>[30]</sup>的证明,他们在从SiC(0001)表面外延生长出来的多层旋转石墨烯中观测到了线性的电子能量色散关系.

由于单层石墨烯和旋转双层石墨烯都具有线

性的电子能量色散关系,我们通过如下公式计算了其K点附近的费米速度V:

$$V = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$$

图3(a)显示,随着旋转角度越来越小,双层石墨烯的费米速度也逐渐变小.对于(1,10)的旋转双层石墨烯(9.5°),Siesta和Dftb+的计算结果都说明其费米速度相比于单层石墨烯下降了5%,而随着旋转角度的减小,费米速度下降得更严重.de Heer等<sup>[31]</sup>在实验上观察到的在外延生长的石墨烯中其费米速度为 $(0.7-0.8) \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ ,这个数值比单层的石墨烯的费米速度低了20%—30%,与我们的计算结果非常的一致.Ni等<sup>[32]</sup>用之来解释旋转双层石墨烯拉曼光谱中的2D模蓝移,取得了很好的效果.

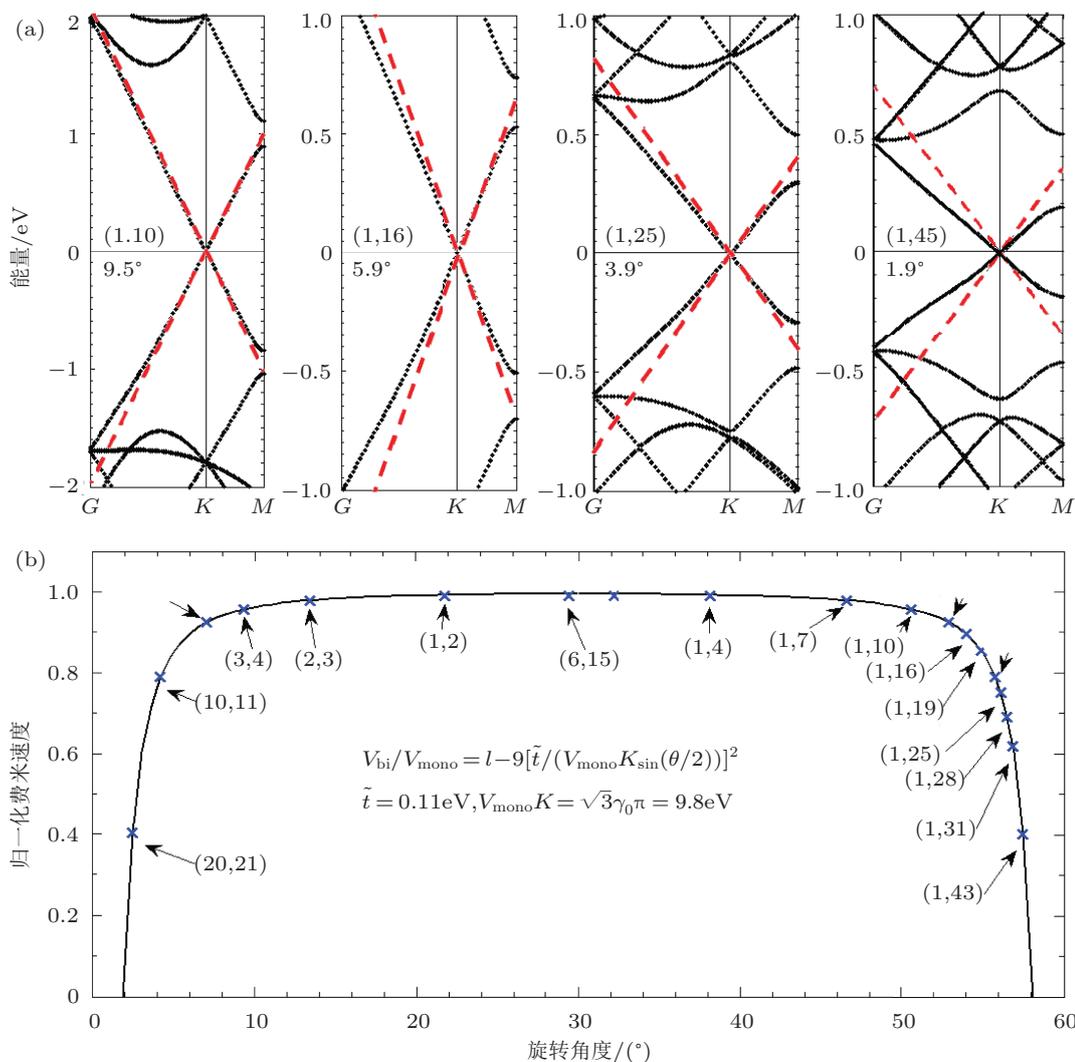


图3 (a) 从左到右分别为:(1,10) 旋转双层石墨烯的能带结构图,(1,16) 旋转双层石墨烯的能带结构图,(1,25) 旋转双层石墨烯的能带结构图和(1,45) 旋转双层石墨烯的能带结构图;(b) 旋转双层石墨烯的费米速度随旋转角度的变化

为了更好地说明在费米能级附近费米速度随旋转角度的变化,我们画出旋转角度从接近  $0^\circ$  到快  $60^\circ$  的旋转双层石墨烯的费米速度变化情况,并与文献 [21] 提出的紧束缚模型进行了比较,如图 3(b) 所示. 根据文献 [21] 的模型有如下经验公式:

$$V_{bi}/V_{mono} = 1 - 9[\tilde{t}/(V_{mono}K \sin(\theta/2))]^2,$$

$$\tilde{t} = 0.11 \text{ eV}, \quad V_{rmono}K = 2\sqrt{3}\gamma_0\pi = 9.8 \text{ eV},$$

其中  $V_{bi}$  为旋转双层石墨烯的费米速度,  $V_{mono}$  为单层石墨烯的费米速度,  $K$  为单层石墨烯的第一布里渊区基矢长度,  $\theta$  为旋转角度. 我们发现  $D_{ftb+}$  的计算结果在并非很小的角度都跟上述的模型符合得很好. 对于不同旋转角度下费米速度的变化进行分析,可以看出,费米速度的变化是沿着  $30^\circ$  对称的,因此可以仅考虑  $0^\circ$ — $30^\circ$  的情况. 我们可以区分出不同的区域,当旋转角度大于  $10^\circ$  的时候,旋转双层石墨烯的费米速度非常接近单层石墨;当旋转角度为  $2^\circ$ — $10^\circ$  时,  $K$  点附近的费米速度将随着角度的变小急剧地下降. 通过对几何模型观察,发现在  $2^\circ$ — $10^\circ$  的范围内,当角度逐渐减小时,晶胞逐渐增大,旋转双层石墨烯的“类 AA 堆垛”和“类 AB 堆垛”将越来越明显,故而将产生明显的局域化效应,从而影响费米速度的变化. 但是,当旋转角度很小时,计算结果将偏离这个经验公式,就是所谓的小角度极限, Bistritzer 等 [33] 等已经给出了一定的解释. 考虑到小角度所导致巨大计算量的问题(小角度极限模型的原子数均为 20000 个以上),这里我们将不予进一步考虑.

### 3.2 旋转石墨烯的特殊能带结构和态密度

图 4(a) 所示的分别是  $(m,n) = (1,2)$ , 旋转角度为  $21.8^\circ$  和  $(m,n) = (1,10)$ , 旋转角度为  $9.5^\circ$  时的双层石墨烯沿着 G-K-M 方向的电子能带图和相应的整体电子态密度 (DOS), 由 Siesta 计算给出. 可以看出,价带和导带的能级在第一布里渊区的  $M$  点处发生了分裂. 相对于单层石墨烯,价带和导带在  $M$  点的带隙都由  $0 \text{ eV}$  变为  $\sim 0.2 \text{ eV}$ . 有趣的是,对于所有价带和导带在  $M$  点处存在能带分裂的情况,其带隙值均为  $\sim 0.2 \text{ eV}$ . 实验上, Kim 等 [34] 用之解

释在旋转双层石墨烯中对于某个特定入射光波长的 G 模增强效应,这也从反面证明了这个带隙的存在. 此外,一个值得注意的现象是此类堆垛的旋转石墨烯,在  $M$  点处表现出了抛物线型的电子能量色散关系. 由于在 AB 堆垛的双层石墨烯中,在狄拉克点附近的也有类似的能量色散关系,而且存在着  $\sim 0.25 \text{ eV}$  的带隙. 故可推测在此类旋转石墨烯中的“类 AB 堆垛”区中的层间相互作用是这个带隙的根源. 同时,发现其 DOS 在能带分裂处出现了一个明显的尖峰,不同于单层石墨烯近似线性的变化关系.

为了进一步验证态密度尖峰的来源,我们计算了  $(m,n) = (1,10)$  的旋转双层石墨烯的局部态密度 (LDOS). 在  $(1,10)$  旋转石墨烯中有三种处于不同位置类型的碳原子,分别称为 AB, AA 和 AA' 型,如图 4(b) 所示. 图 4(c) 展示了处于不同位置 C 原子的局域态密度以及总的态密度(图中的态密度均为每种原子态密度的平均值,即单位原子态密度). 由它们各自的态密度分布来看,AA' 位置的原子对于整体态密度的尖峰贡献是最小的,其在对应能量处的态密度几乎是平滑变化的. 而 AA 区域和 AB 区域的原子的态密度在对应的能量处有着明显的尖峰. 因此可以认为,对于旋转石墨烯的态密度“尖峰”主要是来自于“类 AA 区域”和“类 AB 区域”,也就是上下层相互作用比较强烈的区域.

更进一步,我们发现另一个有趣的现象是,如图 5(a) 所示,对于  $(m,n) = (6,15)$ , 旋转角度为  $29.4^\circ$  的旋转双层石墨烯,在  $M$  点处的带隙并不存在,其在  $M$  点处的能带呈现出线性的电子能量色散关系,与图 5(b) 中的双层石墨烯  $(1,10)$  截然不同. 比较图 5(a), (b) 中两种双层石墨烯的堆垛情况发现,在  $(1,10)$  双层石墨烯中,同时存在着“类 AA 堆垛区”、“类 AB 堆垛区”和“类 AA' 堆垛区”,而在  $(6,15)$  双层石墨烯,只存在这“类 AA 堆垛区”和“类 AA' 堆垛区”. 这进一步证明了,正是因为“类 AB 堆垛区”的存在导致了  $M$  点处的带隙的出现. 我们也在实验上对旋转角度约为  $10^\circ$  的双层石墨烯进行了拉曼测量,发现当入射光的能量为  $1.96 \text{ eV}$  时,和单层石墨烯 (SGL) 的拉曼结果 [35,36] 相比出现了 G 模倍增效应,如图 5(c) 所示,进一步证明了理论计算的正确性和合理性.

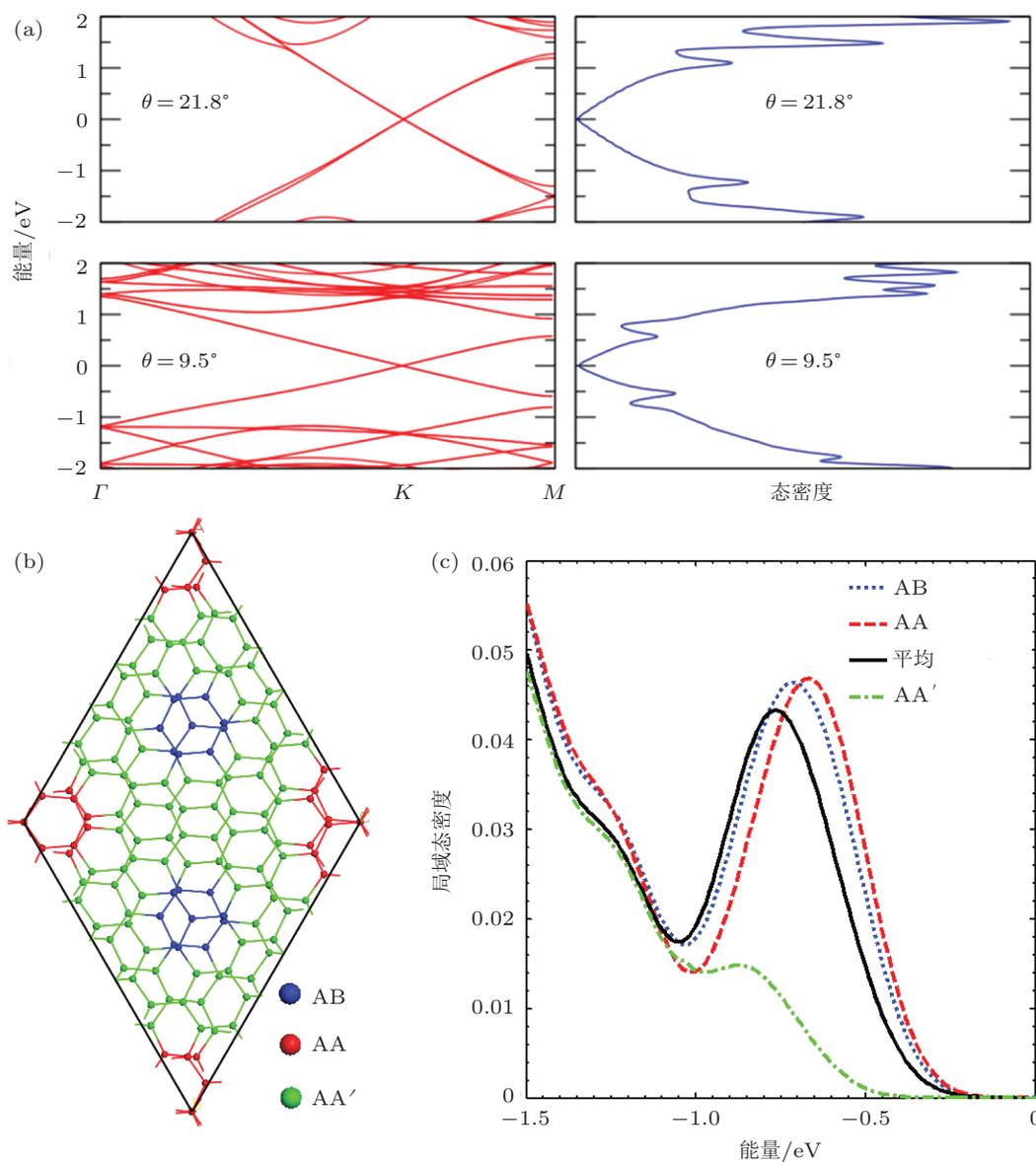


图4 (a) 旋转角度分别为  $21.8^\circ$  (1,2) 和  $9.5^\circ$  (1,10) 时的能带结构和态密度; (b) (1,10) 旋转石墨烯中不同的堆垛区域; (c) 不同堆垛区域的原子对应的局域态密度的平均值, 其中实线为总态密度的平均值

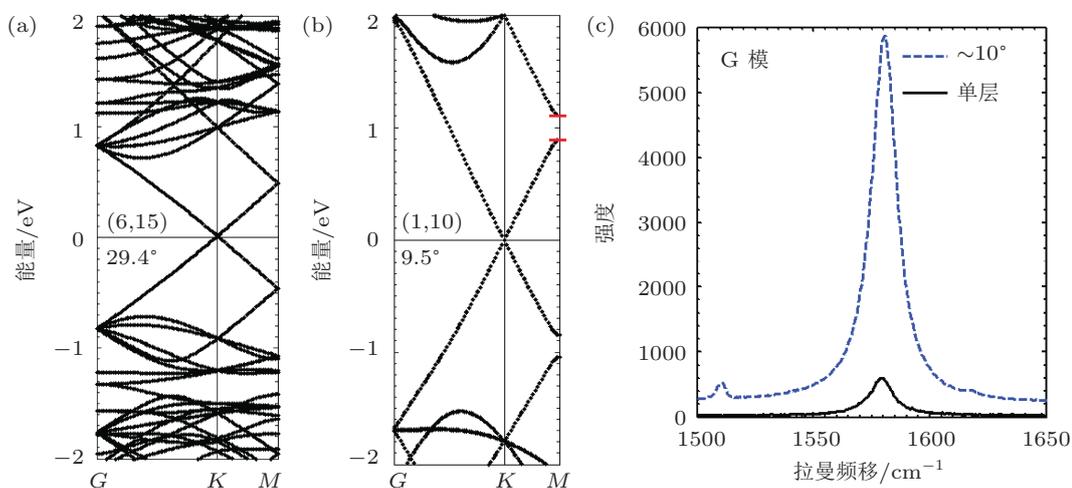


图5 (a) 和 (b) 分别对应旋转角度为  $29.4^\circ$ —(6,15) 和  $9.5^\circ$ —(1,10) 的能带图, (a) 在  $M$  点处的能带并没有打开, 而在 (b)  $M$  点处的能带已打开; (c) 实验中的旋转角度约  $10^\circ$  的旋转双层石墨烯的 G 模相对于单层石墨烯 (SGL) 的倍增效应

## 4 结论

本文采用了基于 DFT 和 DFTB 理论的计算方法,系统地研究了双层石墨烯层间具有不同旋转角时的电子结构,讨论了其电子能量色散关系和独特的电子能带结构和态密度.通过对其电子能带结构的观察,发现旋转双层石墨烯具有和单层石墨烯一样的线性能量色散关系;而对其电子能量色散关系的定量计算发现,旋转双层石墨烯的费米速度具有

显著地角度依赖性,总体来说是随着旋转角度的减小其费米速度也随之降低.此外,我们还发现在某些旋转角度,其能带结构在  $M$  点处存在  $\sim 0.2$  eV 的带隙,态密度也存在异于单层石墨烯的尖峰.通过与其他角度的晶体结构的比较以及态密度的分析,我们认为此带隙来自于晶体结构的“类 AB 堆垛区”.以上对旋转双层石墨烯的电子结构的研究将很好为多层石墨烯的电学和光学实验研究提供部分理论支持.

- [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] Tan P H, Han W P, Zhao W J, Wu Z H, Chang K, Wang H, Wang Y F, Bonini N, Marzari N, Savini G, Lombardo A, Ferrari A C 2012 *Nat. Mater.* **11** 294
- [3] Berger C, Song Z, Li T 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19912
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov V 2005 *Nature (London)* **438** 197
- [5] Luk'yanchuk I A, Kopelevich Y 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 166402
- [6] McCann E, Fal'ko V I 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 086805
- [7] Castro E V, Novoselov K S, Morozov V, Peres N M R, Lopes dos Santos J M B, Nilsson J, Guinea F, Geim A K, Castro Neto A H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 216802
- [8] McCann E 2006 *Phys. Rev. B* **74** 161403
- [9] Yin W H, Han Q, Yang X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 248502 (in Chinese) [尹伟红, 韩勤, 杨晓红 2012 物理学报 **61** 248502]
- [10] Qin J R, Chen S M, Zhang C, Chen J J, Liang B, Liu B W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 023102 (in Chinese) [秦军瑞, 陈书明, 张超, 陈建军, 梁斌, 刘必慰 2012 物理学报 **61** 023102]
- [11] Gorbachev R V, Tikhonenko F V, Mayorov A S, Horsell D W, Savchenko A K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 176805
- [12] Kechedzhi K, Fal'ko V I, McCann E 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 176806
- [13] Hass J, Feng R, Li T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 143106
- [14] Guinea F, Castro Neto A H, Peres N M R E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245426
- [15] Latil S, Henrard L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 036803
- [16] Schmidt H, Lüdtke T, Barthold P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 172108
- [17] Berger C, Song Z, Li X 2006 *Science* **312** 1191
- [18] Hicks J, Sprinkle M, Shepperd K 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205403
- [19] Li G, Luican A, Lopes dos Santos J M B 2010 *Nature Phys.* **6** 109
- [20] Luican A, Li G, Reina A, Kong J, Nair R R, Novoselov K S, Geim A K 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 126802
- [21] Lopes dos Santos J M B, Peres N M R, Castro Neto A H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 256802
- [22] Mele E J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 161405
- [23] Trambly de Laissardiere G, Mayou D, Magaud L 2010 *Nano Lett.* **10** 804
- [24] Elstner M, Frauenheim T, Kaxiras E 2000 *Phys. Stat. Sol. B* **217** 357
- [25] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **137** A1697
- [26] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [27] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [28] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [29] Portal D S, Ordejón P, Artacho E 1997 *J. Quantum. Chem.* **65** 453
- [30] Hass J, Varchon F, Milla'n-Otaya J E, Sprinkle M, Sharma N, de Heer W A, Berger C, First P N, Magaud L, Conrad E H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 125504
- [31] de Heer W A, arXiv:0704.0285
- [32] Ni Z, Wang Y, Yu T, You Y, Shen Z 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235403
- [33] Bistrizter R, MacDonald A H 2011 *PNAS* **108** 12233
- [34] Kim K, Coh S, Tan L Z, Regan W, Yuk J M, Chatterjee E, Crommie M F, Cohen M L, Louie S G, Zettl A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 246103
- [35] Zhao W J, Tan P H, Liu J, Ferrari A C 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 5941
- [36] Zhao W J, Tan P H, Zhang J, Liu J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 245423

# Electronic structure of twisted bilayer graphene\*

Wu Jiang-Bin<sup>1)</sup> Zhang Xin<sup>1)</sup> Tan Ping-Heng<sup>1)†</sup> Feng Zhi-Hong<sup>2)</sup> Li Jia<sup>2)</sup>

1) (The State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

2) (Science and Technology on ASIC Lab., Hebei Semiconductor Research Institute, Shijiazhuang 050051, China)

( Received 2 March 2013; revised manuscript received 19 April 2013 )

## Abstract

This paper uses the first-principles and the tight-binding methods to study the electronic structures of twisted bilayer graphene for different angles. The band structures and density of states of twisted bilayer graphene in different angles are calculated. Our analysis points out that there is a linear dispersion relation in a twisted bilayer graphene, which is similar to a monolayer graphene, and the Fermi velocity of twisted graphene is lower and lower with reducing angle. Furthermore, gaps appearing at  $M$  point of certain angles, in which the width of gap depends on the twist angle, this gap would strengthen the Raman mode intensity of twisted bilayer graphene, as was confirmed by experiment. The comparison of moire' patterns and the location of density of states both certify that 'AB region' of moire' patterns is the reason of gap at  $M$  point.

**Keywords:** twisted bilayer graphene, first-principles, tight-binding, electronic structure

**PACS:** 73.22.Pr, 71.15.Mb, 71.15.-m

**DOI:** 10.7498/aps.62.157302

\* Project Supported by the Special Funds for Major State Basic Research of China (Grant No. 2009CB929301), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11225421, 10934007).

† Corresponding author. E-mail: phtan@semi.ac.cn