

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.03.029

有限长碳纳米卷电子结构的紧束缚法研究

王 昭

(德宏师范高等专科学校, 潞西 678400)

摘要: 通过卷曲石墨烯, 构造了有限长碳纳米卷模型. 基于能带理论中紧束缚近似方法, 推导并研究了与手性、结构参数及卷长相关的色散关系解析表达式. 结果表明, 随着几何结构的变化, 碳纳米卷会呈现出金属-半导体转变, 及与卷长有关的不同的渐近带隙行为: 振荡型衰减、单调衰减和不变.

关键词: 碳纳米卷; 紧束缚模型; 电子结构; 能隙; 态密度

中图分类号: O481.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)03-0594-07

Tight binding studies on electronic structure of finite length carbon nanoscrolls

WANG Zhao

(Dehong Normal College, Luxi 678400, China)

Abstract: The model of finite length carbon nanoscrolls are constructed from rolling graphene sheets. Based on the tight-binding approach in the energy-band theory, an analytical relation between dispersion relation, chirality, structural parameters and length is derived and analyzed. The relation immediately suggests that with different geometric structures, there arise metal-semiconductor transition and distinct asymptotic band-gap behaviors as a function of length: damped oscillations decaying, monotonic decay, and constant.

Keywords: Carbon nanoscrolls; Tight-binding model; Electronic structure; Band gap; Density of state

1 引 言

碳纳米卷(carbon nanoscrolls, CNS)最早发现于1960年^[1], 由于在催化、储氢、传感器以及纳米医药载体等方面^[2-5]有很好的应用前景, CNS的实验制备及理论研究备受关注. 实验制备方面, 目前主要有微机械分离法、电弧放电合成法及化学剥离法等^[1, 6-8]. 理论研究方面, 最开始使用连续弹性理论^[9]研究 CNS, 但随着基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算软件的流行, CNS的DFT研究越来越多. 例如2005年Pan Hui等人^[10]使用DFT对CNS的电子结构和光学性质进行了研究, 2007年Chen Yu等人^[11]使用DFT研究了CNS结构参

数对电子结构的影响. 2013年, Hamzah等人^[12]使用紧束缚法研究了无限长锯齿型(zigzag) CNS的带隙, 而对应的无限长扶手椅型(armchair) CNS的研究则由王昭等人^[13]完成. 但Savoskin等人^[8]的实验研究表明, 化学剥离法制备的CNS长度数量级大多在500 nm左右, 无限长这一假设并不普遍适用, 因此有必要进一步讨论CNS长度对其电子结构的影响, 而关于扶手椅型和锯齿型两种有限长CNS的紧束缚法研究目前很少有报道.

本文在石墨烯色散关系的基础上, 将CNS看作是由石墨烯卷曲而成, 在忽略卷曲效应后, 通过限定卷口及卷长波矢量子化边界条件的方法, 构建了有限长CNS紧束缚模型, 并对有限长扶手椅型

碳纳米卷(ACNS)和锯齿型碳纳米卷(ZCNS)两种手性结构进行了研究,探讨了卷长、结构参数及手性指数与其电学性质的内在联系。

2 理论模型和计算方法

如果只考虑成键 π 轨道和反成键 π^* 轨道,二维石墨烯的色散关系可以表示为^[11-12]:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma \left[1 + 4 \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} ak_x + 4 \cos^2 \frac{ak_y}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

E 表示能量, k_x 和 k_y 是波矢 \vec{k} 的 x, y 方向的分量, $\gamma \sim 2.5$ eV 表示最近邻的跃迁积分, $a = 0.246$ nm 是石墨烯的晶格常数。

对于 CNS, 卷口矢量 $\vec{C}_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$, 卷长矢量 $\vec{C}_l = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2$, 故有限长 CNS 可用 (m, n, p, q) 表征, 其卷口半径方程为: $R = R_0 + \frac{t}{2}\theta$, 卷长为: $L = a \sqrt{p^2 + pq + q^2}$. 考虑卷口及卷长方向上的边界条件^[11-12], 则有:

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi j - \theta \quad (2)$$

$$\psi(x) = 0, \quad (|x| > \frac{L}{2}) \quad (3)$$

其中 ZCNS $(m, 0, p, -2p): k_{x,j} = \frac{2\pi j - \theta}{ma}, k_{x,l} = \frac{l\pi}{\sqrt{3}ap}$, ACNS $(m, m, p, -p): k_{x,j} = \frac{2\pi j - \theta}{\sqrt{3}ma}, k_{y,l} = \frac{l\pi}{ap}$.

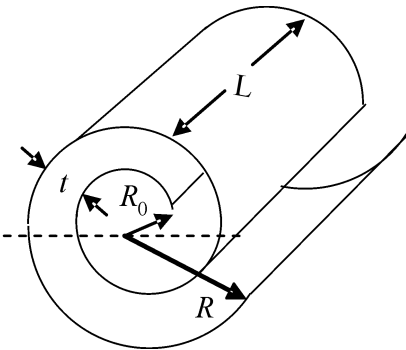


图1 碳纳米卷参数

Fig.1 Structural parameters of CNS

将波矢量子化边界条件代入(1)式,得有限长 ZCNS 和 ACNS 能带表达式分别为:

$$E(j, l, \theta) = \pm \gamma \left[1 + 4 \cos \left(\frac{l\pi}{2p} \right) \cdot \cos \left(\frac{j\pi}{m} - \frac{\theta}{2m} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{j\pi}{m} - \frac{\theta}{2m} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$E(j, l, \theta) = \pm \gamma \left[1 + 4 \cos \left(\frac{l\pi}{2p} \right) \cdot \right.$$

$$\left. \cos \left(\frac{j\pi}{m} - \frac{\theta}{2m} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{l\pi}{2p} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

式中 $j = 1, 2, \dots, 2m, l = 1, 2, \dots, P$ (其中 $P_{ZCNS} = 4p, P_{ACNS} = 2p$). 显然, $E(j, l, \theta/2\pi) = E(j-1, l, \theta/2\pi+1)$, 即, $E(j, l, \theta)$ 是以 2π 为周期随 θ 变化的周期性函数。

有限长 ZCNS 的能隙出现在 $l = 2p, 4p$ 点, 在一个周期 2π 内其能隙可近似取:

$$E_{g,ZCNS} = \begin{cases} l = 2p, \min \left\{ 2\gamma \left| 1 - 2 \cos \left(\frac{j\pi}{m} - \frac{\theta}{2m} \right) \right| \right\} \\ 0 \leq \theta \leq \pi \\ l = 4p, \min \left\{ 2\gamma \left| 1 + 2 \cos \left(\frac{j\pi}{m} - \frac{\theta}{2m} \right) \right| \right\} \\ \pi \leq \theta \leq 2\pi \end{cases} \quad (6)$$

其中 $m = 3I, 3I-1$ (I 为整数) 这类有限长 ZCNS 的能隙变化满足(6)式, 而 $m = 3I+1$ 这类有限长 ZCNS 的能隙出现的位置恰好相反, 在 $0 \leq \theta \leq \pi$ 时出现在 $l = 4p$ 点, 在 $\pi \leq \theta \leq 2\pi$ 时出现在 $l = 2p$ 点。

有限长 ACNS 能隙出现在 $l = 2p/3, 4p/3$ 点, 当 $p = 3I$ 时, 在一个周期 2π 内可近似取:

$$E_{g,ACNS} = \begin{cases} l = 2p/3, \min \left\{ 4\gamma \left| \cos \left(\frac{j\pi}{2m} - \frac{\theta}{4m} \right) \right| \right\} \\ 0 \leq \theta \leq \pi \\ l = 4p/3, \min \left\{ 4\gamma \left| \sin \left(\frac{j\pi}{2m} - \frac{\theta}{4m} \right) \right| \right\} \\ \pi \leq \theta \leq 2\pi \end{cases} \quad (7)$$

而 $p \neq 3I$ 的 ACNS 能隙可取:

$$E_{g,ACNS} = \begin{cases} l = 2p/3, 2 \min \{ |E(j, l, \theta)| \}, 0 \leq \theta \leq \pi \\ l = 4p/3, 2 \min \{ |E(j, l, \theta)| \}, \pi \leq \theta \leq 2\pi \end{cases} \quad (8)$$

将(1)式在 $l = 2p, 4p, l = 2p/3, 4p/3$ 点进行泰勒级数展开, 可以分别得到有限长 ZCNS 和 ACNS 对应的能量色散的近似表达式^[13-14]:

$$E(\vec{k})_{ZCNS} = \pm \frac{\sqrt{3}\gamma a}{2} \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2} \quad (9)$$

其中 $\beta_{x,l=2p} = k_x - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \beta_{y,l=2p} = k_y - \frac{2\pi}{3a}; \beta_{x,l=4p} = k_x, \beta_{y,l=4p} = k_y - \frac{4\pi}{3a}$.

$$E(\vec{k})_{ACNS} = \pm \frac{\sqrt{3}\gamma a}{2} \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2} \quad (10)$$

其中 $\beta'_{x,l=2p/3} = k_x - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \beta'_{y,l=2p/3} = k_y - \frac{2\pi}{3a}; \beta'_{x,l=4p/3}$

$=k_x, \beta'_{y,l=4p/3} = k_y - \frac{4\pi}{3a}$. 由(9)、(10)式可知,最低未

占据分子轨道(LUMO)指数 j 的取值:

$$j_{\text{ZCNS}} = \begin{cases} \frac{m}{3} + \frac{\theta}{2\pi} & l = 2p \\ \frac{2m}{3} + \frac{\theta}{2\pi} & l = 4p \end{cases} \quad (11)$$

$$j_{\text{ACNS}} = \begin{cases} m + \frac{\theta}{2\pi} & l = 2p/3 \\ \frac{\theta}{2\pi} & l = 4p/3 \end{cases} \quad (12)$$

有限长 ZCNS 和 ACNS 态密度近似计算公式^[14]:

$$D(E) = \sum_j \frac{2L}{\pi a \gamma} \frac{E}{\sqrt{E^2 - E_j^2}} \quad (13)$$

其中 $E_{j,\text{ZCNS}} = \frac{\sqrt{3}\pi\gamma}{m} (j - j_{\text{ZCNS}})$, $E_{j,\text{ACNS}} =$

$\frac{\pi\gamma}{m} (j - j_{\text{ACNS}})$.

3 结果与讨论

3.1 有限长 ZCNS 及 ACNS 的能带结构

计算可以发现有限长 ZCNS (16, 0, 10, -20) 当 $\theta = \pi$ 时,在 $l = 2p$ 和 $l = 4p$ 处同时出现了能隙,其大小相等,均为 0.286 eV, LUMO 指数分别为 $j = 6, 11$; 而当 $\theta = 2\pi/3, 4\pi/3$ 时,能隙均为 0 eV, 分别出现在 $l = 4p, j = 11$ 和 $l = 2p, j = 6$ 处,如图 2(a)~2(c) 所示. 同理,当 $\theta = \pi$ 时, ZCNS (18, 0, 10, -20) 在 $l = 2p$ 和 $l = 4p$ 处也同时出现大小相等的能隙,均为 0.736 eV, LUMO 指数分别为 $j = 6, 13$; 当 $\theta = 2\pi$ 时,能隙为 0 eV, 出现在 $l = 4p, j = 13$ 处,如图 2(d)~2(f) 所示. 由此可知, θ 发生变化, ZCNS 出现了金属→半导体的连续转变,最小能隙位置及 LUMO 指数 j 子能带均发生了变化,这一变化规律与(6)、(11)式的结论完全相同.

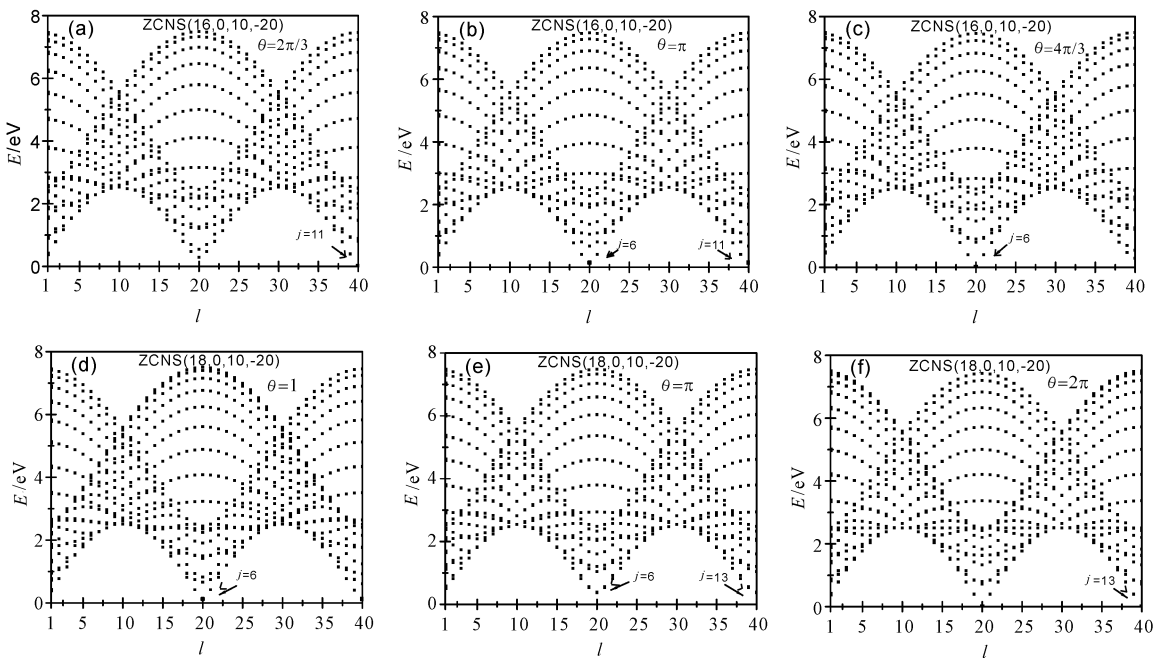


图 2 ZCNS(16,0,10,-20)和 ZCNS(18,0,10,-20)能带图

Fig. 2 The energy band structures of ZCNS(16,0,10,-20) and ZCNS(18,0,10,-20)

图 3 是 $\theta = \pi$ 时 ZCNS($m, 0, p, -2p$) 能带图. 结果表明,随着 p 的增大,有限长 ZCNS ($16, 0, p, -2p$) 和 ($18, 0, p, -2p$) 的能隙位置、大小及 LUMO 指数 j 始终保持不变. 例如 ZCNS ($16, 0, p, -2p$) 的能隙始终出现在 $l = 2p$ 和 $l = 4p$ 处,能隙均为 0.286 eV 并保持不变, LUMO 指数分别为 $j = 6, 11$. 这些结果也可以从(6)及(11)式看出,有限长 ZCNS 能隙大小只

与手性指数 m 及结构参数 θ 有关,而不受 p 的影响.

图 4 是 ACNS (16,16,10,-10)、(16,16,9,-9) 的能带图. 结果表明, ACNS (16,16,10,-10) 在 $\theta = 1$ 时,能隙出现在 $l = 2p/3, j = 16$ 处,大小为 0.484 eV; $\theta = \pi$ 时,在 $l = 2p/3$ 和 $l = 4p/3$ 处同时出现能隙,大小均为 0.656 eV, LUMO 指数分别为 $j = 16, 1$; 当 $\theta = 2\pi$ 时,能隙为 0.46 eV, 出现在 $l = 4p/3, j =$

1 处,如图 4(a)~4(c)所示. ACNS (16,16,9,-9) 表现和(16,16,10,-10)类似,只是在 $\theta=1$ 时,能隙大小为 0.156 eV; $\theta=\pi$ 时,能隙大小为 0.49 eV; $\theta=2\pi$ 时能隙为 0 eV,呈金属型. 可以证明,ACNS 在 $\theta=$

$2\pi I$ 时能隙位置都出现在 $l=4p/3$ 处,只是 $p\neq 3I$ 的 ACNS 均为半导体,而 $p=3I$ 的 ACNS 均为金属型. 这表明手性指数 p 和结构参数 θ 对调制有限长 ACNS 的电子结构有着重要的作用.

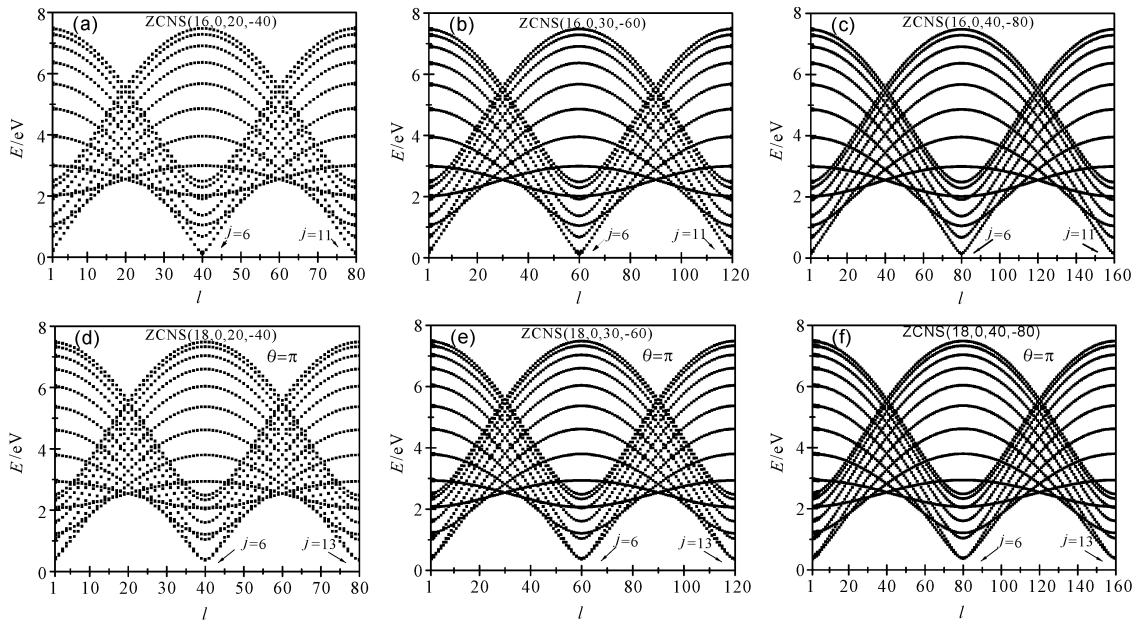


图 3 $\theta=\pi$ 时 ZCNS($m, 0, p, -2p$) 能带图
Fig. 3 The energy band structures of ZCNS($m, 0, p, -2p$) with $\theta=\pi$

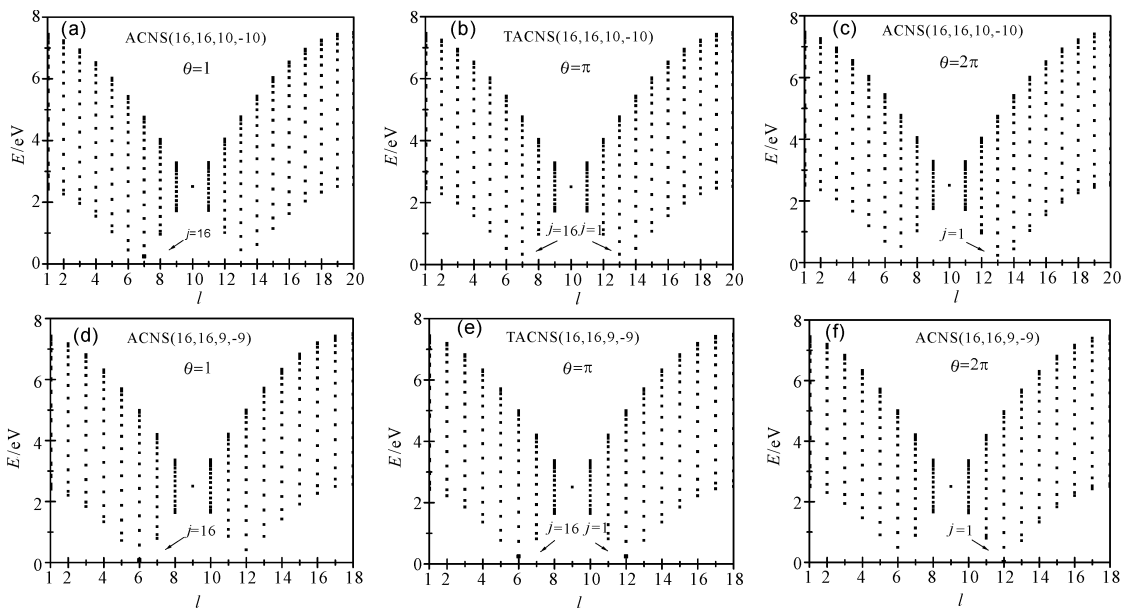


图 4 ACNS (16,16,10,-10)和 ACNS (16,16,9,-9) 能带图
Fig. 4 The energy band structures of ACNS (16,16,10,-10) and ACNS (16,16,9,-9)

3.2 有限长 ZCNS 及 ACNS 的能隙变化

图 5 显示的是有限长 ZCNS 和 ACNS 的 E_g 随 θ 变化的规律. 经计算可发现有限长 ZCNS (16,0,10,-20)、(18,0,10,-20)和有限长 ACNS (16,16,9,-9)、(16,16,10,-10)的能隙都随着 θ 的增大呈现周期性的变化,变化周期均为 2π ,如图

5 所示. 当 $\theta=0$ 时,CNS 的表现和碳纳米管类似,但是随着 θ 的增大,CNS 的能隙都出现了金属 \rightarrow 半导体的周期性反复转变,这种转变有四种类型. 对于 ZCNS, $m\neq 3I$ 时零能隙出现在 $\theta=2\pi I+2\pi/3, 2\pi I+4\pi/3$ 处,而 $m=3I$ 时则在出现 $\theta=2\pi I$ 处. 对于

ACNS, 最小能隙都出现在 $\theta=2\pi I$ 处, 只是 $p=3I$ 时能隙为 0 eV, 而 $p\neq 3I$ 时能隙不为零, 表现为半导体

型. 这些能隙变化结论和以上能带分析结果一致.

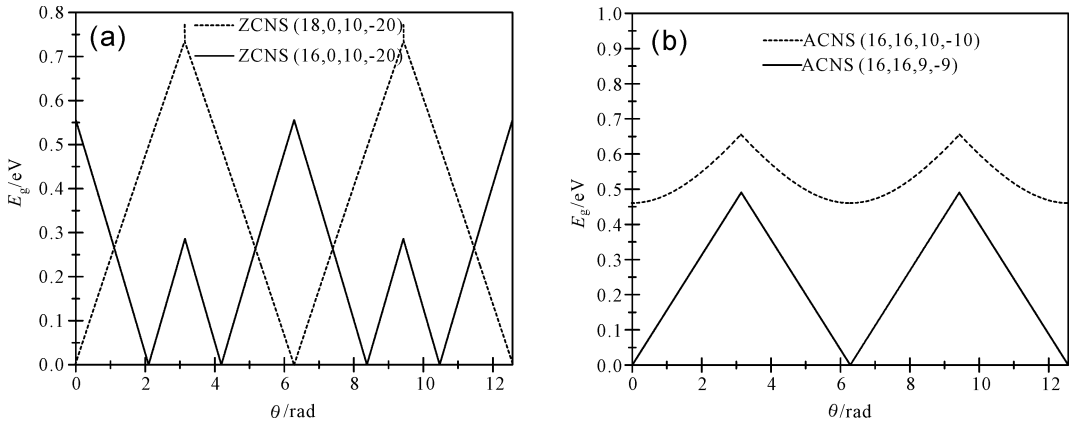


图 5 E_g 随 θ 变化的规律
Fig. 5 The θ dependences of E_g

图 6 显示的是有限长 ZCNS 和 ACNS 的 E_g 随 p 变化的规律. 经计算可发现, 随着 p 的增大, 有限长 ZCNS (16,0, p , -2*p*) 和 (18,0, p , -2*p*) 的能隙始终保持不变, 而有限长 ACNS (16,16, p , - p) 的能隙出现了振荡型衰减. 当 $\theta=\pi$ 时振荡衰减持续到 $p=20$ 后就基本停止保持不变, 当 $\theta=2\pi$ 时振荡衰减持续较长, 振荡周期为 3, 如图 6 所示, 这

一结果和有限长碳纳米管结论类似^[15]. 对于有限长 ZCNS, 从(6)及(11)式可以看出, 其能隙大小不受 p , 即卷长的影响. 对于 $\theta=2\pi$ 的有限长 ACNS, $p=3I$ 时能隙为 0, $p=3I-1$ 和 $p=3I+1$ 时呈半导体型, 所以其能隙振荡周期为 3. 以上能隙随 p 变化规律和能带分析结果一致.

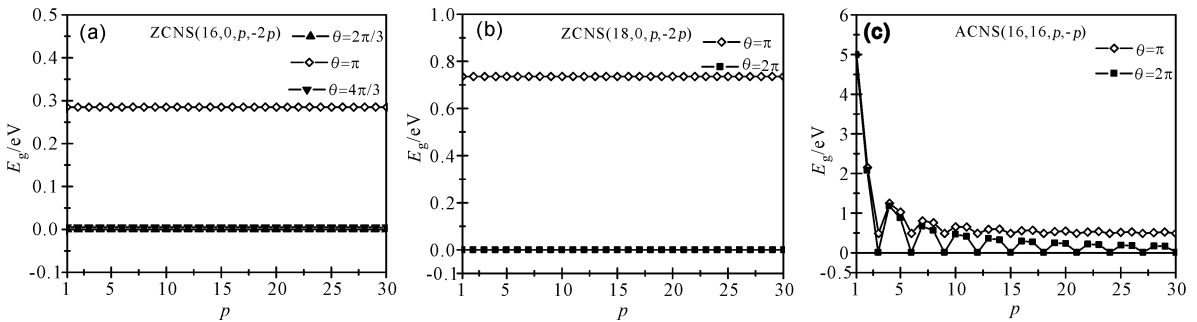


图 6 E_g 随 p 变化的规律
Fig. 6 The p dependences of E_g

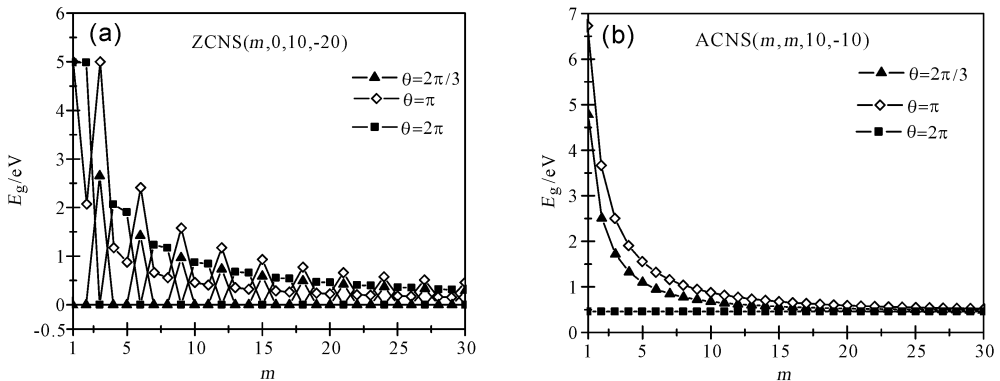


图 7 E_g 随 m 变化的规律
Fig. 7 The m dependences of E_g

图 7 显示的是有限长 ZCNS 和 ACNS 的 E_g 随手性指数 m 变化的规律. 经计算可发现, 随着手性指数 m 的增大, 有限长 ZCNS ($m, m, 10, -20$) 和 ACNS ($m, m, 10, -10$) 的能隙都出现了衰减 (ACNS 在 $\theta=2\pi$ 时除外). 对于有限长 ZCNS ($m, m, 10, -20$), 当 $\theta=2\pi/3, \pi$ 和 2π 时能隙都出现了振荡衰减, 振荡周期为 3, 这一结果和无限长 ZCNS 结论类似^[12]. 对于有限长 ACNS ($m, m, 10, -10$), 当 $\theta=2\pi$ 时能隙保持不变, 当 $\theta=2\pi/3$ 和 π 时能隙都出现了衰减, 衰减持续到 $m=20$ 后基本停止保持不变, 能隙大小和 $\theta=2\pi$ 时相同, 如图 7 所示. 以上能隙随 m 变化规律和能带分析结果一致.

3.3 有限长 ZCNS 及 ACNS 的态密度

图 8 显示的是 θ 及 p 变化时有限长 ACNS 及

ZCNS 的电子态密度图. 从图 8 可知, 有限长 ACNS 及 ZCNS 的 DOS 随 θ 的增大呈现金属到半导体的转变. 比如 $\theta=2\pi/3$ 时, ZCNS ($16, 0, 10, -20$) 的 DOS 在 Fermi 能附近不为 0, 表现为金属性质, 随着 θ 逐渐增大到 π 和 2π 时, DOS 变为 0, 表现为半导体性质, 见图 8(a). 有限长 ACNS 及 ZCNS 的 VHS 主峰的位置也和 θ 的取值有关. 如 ZCNS ($18, 0, 10, -20$), 当 $\theta < \pi$ 时中心奇点间距随着 θ 的增大而逐渐增大, 在 $\theta=\pi$ 时达到最大. 这些现象和图 5 E_g 随 θ 变化的规律相符. 另外, 从图 8(d)~(f) 可以看出, 随着 p 的增大, 有限长 ACNS 及 ZCNS 的 DOS 分布并没有发生变化, 只是 VHS 主峰的高度在逐渐增大, 这说明随着 p 的增大, ACNS 及 ZCNS 导电能力也在逐渐增强^[11].

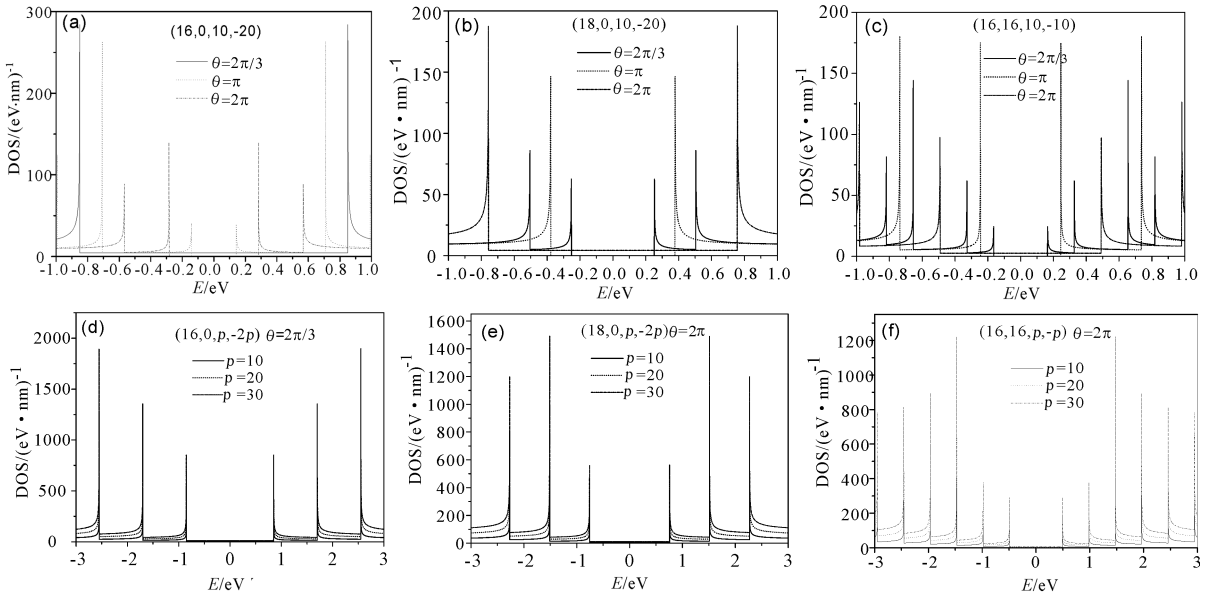


图 8 DOS 随 θ 和 p 的变化
Fig. 8 The θ and p dependences of DOS

4 结 论

通过考虑波矢量子化边界条件, 使用紧束缚法构造了有限长 CNS 结构模型, 导出了相应的能量色散关系, 研究了有限长 ACNS 和 ZCNS 的电子结构性质. 结果表明, 有限长 CNS 随着 θ 的增大出现了金属 \rightarrow 半导体的周期性反复转变. 对于 ZCNS, $m \neq 3I$ 时零能隙出现在 $\theta=2\pi I + 2\pi/3, 2\pi I + 4\pi/3$ 处, $m=3I$ 时则出现在 $\theta=2\pi I$ 处. 对于 ACNS, 最小能隙都出现在 $\theta=2\pi I$ 处, 只是 $p=3I$ 时能隙为 0 eV, $p \neq 3I$ 时表现为半导体. 另外, 随着 p 的增大, 有限长 ZCNS 的能隙始终保持不变, 而有

限长 ACNS 的能隙出现了振荡型衰减, ACNS 及 ZCNS 导电能力随着 p 的增大在逐渐增强. 最后, 有限长 CNS 随着手性指数 m 的增大, 能隙都出现了衰减 (ACNS 在 $\theta=2\pi$ 时除外).

参考文献:

- [1] Bacon R. Growth, structure, and properties of graphite whiskers [J]. J Appl Phys, 1960, 31: 283.
- [2] Braga S F, Coluci V R, Legoas S B, *et al.* Structure and dynamics of carbon nanoscrolls [J]. Nano Lett, 2004, 4: 881.
- [3] Daff T D, Collins S P, Dureckova H, *et al.* Evaluation

- of carbon nanoscroll materials for post-combustion CO₂ capture [J]. *Carbon*, 2016, 101: 218.
- [4] Perim E, Machado L D, Galvao D S. A brief review on syntheses, structures and applications of nanoscrolls [J]. *Front Mater*, 2014, 1: 31.
- [5] Vassilios Y, Marilena T, Leonidas T. Arrays of carbon nanoscrolls as deep-subwavelength magnetic metamaterials [J]. *Phys Rev B*, 2013, 88: 155413.
- [6] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306: 666.
- [7] Viculis L H, Mack J J, Kaner R B. A chemical route to carbon nanoscrolls [J]. *Science*, 2003, 299: 1361.
- [8] Savoskin M V, Mochalin V N, Yaroshenko A P, *et al.* Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds [J]. *Carbon*, 2007, 45: 2797.
- [9] Tománek D, Zhong W, Krastev E. Stability of multi-shell fullerenes [J]. *Phys Rev B*, 1993, 48: 15461.
- [10] Pan H, Feng Y, Lin J. Ab initio study of electronic and optical properties of multiwall carbon nanotube structures made up of a single rolled-up graphite sheet [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72: 085415.
- [11] Chen Y, Lu J, Gao Z X. Structural and electronic study of nanoscrolls rolled up by a single graphene sheet [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1625.
- [12] Hamzah M A N, Johari Z, Hamid F K A, *et al.* Geometry effect on graphene nanoscrolls band gap [J]. *J Comput Theor Nanosci*, 2013, 10: 581.
- [13] 王昭, 侯汝艳. 碳纳米卷电子结构的紧束缚法研究 [J]. *四川大学学报:自然科学版*, 2016, 53: 848.
- [14] Supriyo D. *Quantum transport: atom to transistor* [M]. London: Cambridge University Press, 2005.
- [15] Klein D J, Zhu H, Schmalz T G, *et al.* Geometric boundary effects on the electronic properties of finite carbon nanotubes [J]. *J Phys Chem Solids*, 1998, 59: 417.