

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.01.022

磁场中环状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: 通过考虑波矢 \vec{k} 周期性边界条件, 在石墨烯紧束缚模型基础上, 构造了磁场中环状碳纳米卷模型, 研究了其电子结构性质. 结果表明环状碳纳米卷的电子结构以磁通量子 Φ_0 为周期随磁通量 Φ 周期性变化, 通过控制手性和磁场, 可将其调制成金属或不同带隙的半导体, 其中 $m=3I$ (I 为整数)、 $\theta=2\pi/3$ 的锯齿型环状碳纳米卷的带隙受磁场的影响比较小, $m=18$ 时变化幅度仅为 $7 \mu\text{eV}$.

关键词: 环状碳纳米卷; 紧束缚模型; 电子结构; 磁通量子

中图分类号: O481.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)01-0119-06

Tight binding studies on the electronic structure of toroidal carbon nanoscrolls in a magnetic field

WANG Zhao

(Dehong Teacher's College, Luxi 678400, China)

Abstract: By restricting the periodic boundary condition of wave vector \vec{k} , the model of toroidal carbon nanoscrolls in a magnetic field is constructed on the basis of graphene tight-binding model, and its electronic structure properties are studied. The results show that the electronic structure with the magnetic flux Φ_0 changes periodically with the magnetic flux Φ , which can be modulated into a metal or a bandgap semiconductor by controlling the chirality and magnetic field. The bandgap of zigzag toroidal carbon nanoscrolls with $m=3I$ (I is integer), $\theta=2\pi/3$ is less affected by magnetic field, and the variation is only $7 \mu\text{eV}$ at $m=18$.

Keywords: Toroidal carbon nanoscrolls; Tight-binding model; Electronic structure; Magnetic flux quantum

1 引 言

准一维碳纳米卷^[1-2] (carbon nanoscrolls, CNS) 是一种的新的碳基结构, 可以视为由单层石墨烯卷曲而成. 与封闭的碳纳米管^[3] 不同, CNS 具有沿平移轴线的开口边缘, 内径大小容易调控^[4], 其理论上也可以弯曲后首尾相接, 成封闭的环状碳纳米卷 (toroidal carbon nanoscrolls, TCNS). 王昭等人^[5] 研究了 TCNS 手性、结构参数及卷环周长对其电子结构的影响, 但到目前为止, 关于磁场对

TCNS 电学性质的影响很少有报道.

在忽略卷曲效应时, 将 TCNS 看作是由石墨烯纳米带卷曲后首尾连接而成, 当施加垂直于 TCNS 所在平面的均匀磁场 B 时, 磁场会对 TCNS π 电子的量子特性产生影响, 从而改变 TCNS 的电子结构. 本文将研究磁场对扶手椅 (armchair) 型和锯齿 (zigzag) 型两种 TCNS 电子结构的影响, 探索其电学性质与外加均匀磁场 B 的内在联系, 对进一步研究 TCNS 电子传输特性具有重要意义.

2 模型与计算方法

如果只考虑成键 π 轨道和反成键 π^* 轨道,二维石墨烯能量色散关系表示为^[6]:

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

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.

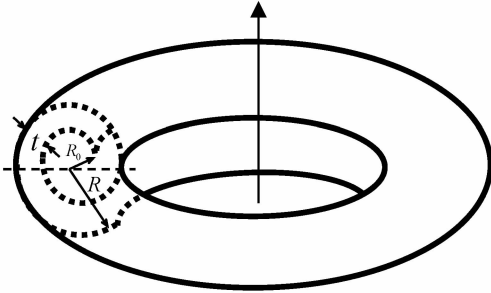


图 1 磁场中的环状碳纳米卷
Fig. 1 TCNS in a magnetic field

对于 TCNS, 卷口矢量 $\vec{C}_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$, 卷环的圆周矢量 $\vec{C}_t = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2$, 故 TCNS 可用 (m, n, p, q) 表征. 考虑卷口及磁场中卷环的圆周方向上的周期性边界条件^[5-8], 则有:

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

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_t = 2\pi(l + \Phi/\Phi_0) \quad (3)$$

TCNS 波矢 \vec{k} 同时满足(2)、(3)式, 则有:

$$k_x = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \frac{(j - \frac{\theta}{2\pi})(p - q) - (l + \Phi/\Phi_0)(m - n)}{np - mq} \quad (4)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a} \frac{(j - \frac{\theta}{2\pi})(p + q) - (l + \Phi/\Phi_0)(m + n)}{mq - np} \quad (5)$$

将波矢 \vec{k} 量子化边界条件(4)、(5)带入(1)式, 求得任意手性 TCNS 的能量色散关系为:

$$E(j, l, \theta, \Phi) = \pm \gamma \left\{ 1 + 4 \cos \left(\frac{\pi}{mq - np} \left[(j - \frac{\theta}{2\pi})(p + q) - (l + \Phi/\Phi_0)(m + n) \right] \right) \cdot \cos \left(\frac{\pi}{np - mq} \left[(j - \frac{\theta}{2\pi})(p - q) - (l + \Phi/\Phi_0)(m - n) \right] \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{\pi}{mq - np} \left[(j - \frac{\theta}{2\pi})(p + q) - (l + \Phi/\Phi_0)(m + n) \right] \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

式中, (j, l) 为电子状态指数, $j = 1, 2, \dots, N_m, l = 1, 2, \dots, N_p$ ^[9]. 显然, $E(j, l, \theta, \Phi/\Phi_0) = E(j, l - 1, \theta, \Phi/\Phi_0 + 1)$, 即 $E(j, l, \theta, \Phi)$ 是以 Φ_0 为周期随 Φ 变化的周期性函数.

利用(6)式可推导出磁场中高对称的锯齿型 TZCNS($m, 0, p, -2p$)和扶手椅型 TACNS($m, m, p, -p$)的能量色散关系分别为:

$$E(j, l, \theta, \Phi) = \pm \gamma \left\{ 1 + 4 \cos \left(\frac{\pi(l + \Phi/\Phi_0)}{p} \right) \cdot \cos \left(\frac{\pi}{m} (j - \frac{\theta}{2\pi}) \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{\pi}{m} (j - \frac{\theta}{2\pi}) \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$E(j, l, \theta, \Phi) = \pm \gamma \left\{ 1 + 4 \cos \left(\frac{\pi(l + \Phi/\Phi_0)}{p} \right) \cdot \cos \left(\frac{\pi}{m} (j - \frac{\theta}{2\pi}) \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{\pi(l + \Phi/\Phi_0)}{p} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

式中, $j = 1, 2, \dots, 2m, l = 1, 2, \dots, 2p$.

由(7)、(8)式可知, TZCNS 的能隙出现在 $j = m/3 + \theta/2\pi, 2m/3 + \theta/2\pi$ 处, 而 TACNS 则在 $j = m + \theta/2\pi, \theta/2\pi$ 处. 将(1)式在出现能隙的 j 点处进行泰勒级数展开^[10], 可以分别得到 TZCNS 和 TACNS 在磁场中最低未占据分子轨道(LUMO)的电子状态指数 (j, l) 的取值:

$$l_{\text{TZCNS}} = \begin{cases} p - \frac{\Phi}{\Phi_0} & j = \frac{m}{3} + \frac{\theta}{2\pi} \\ 2p - \frac{\Phi}{\Phi_0} & j = \frac{2m}{3} + \frac{\theta}{2\pi} \end{cases} \quad (9)$$

$$l_{\text{TACNS}} = \begin{cases} p/3 - \frac{\Phi}{\Phi_0} & j = m + \frac{\theta}{2\pi} \\ 2p/3 - \frac{\Phi}{\Phi_0} & j = \frac{\theta}{2\pi} \end{cases} \quad (10)$$

TZCNS 和 TACNS 态密度近似计算公式^[9]:

$$D(\omega, \theta, \Phi) = \sum_{j,l} \frac{2\Gamma}{\pi} \frac{1}{[E(j, l, \theta, \Phi) - \omega]^2 + \Gamma^2} \quad (11)$$

其中, $\Gamma=5 \times 10^{-5} \gamma$.

3 结果与讨论

3.1 TZCNS 及 TACNS 的能带结构

计算可以发现 $\theta=2\pi/3$ 的 TZCNS (16, 0, 2887, -5774) 在 $\Phi/\Phi_0=0$ 时, $l=2p, j=11$ 处能隙为 0 eV; 在 $\Phi/\Phi_0=0.5$ 时, $l=2p, j=11$ 处能隙为 2.72 meV; 在 $\Phi/\Phi_0=1$ 时, $l=2p-1, j=11$ 处能隙为 0 eV, 如图 2 所示. 由此可知, Φ 发生变化, $\theta=2\pi/3$ 的 TZCNS (16, 0, 2887, -5774) 出现了

金属 \rightarrow 半导体 \rightarrow 金属的连续转变, 能隙近似为 $4\gamma |\sin(\pi(l+\Phi/\Phi_0)/2p)|$, 且能隙位置也发生了移动, 其变化规律与 (9) 式的结论完全相同. TZCNS (18, 0, 2887, -5774) 表现类似, 故不再进行重复分析. 可以证明, TZCNS 在 $\Phi/\Phi_0=1$ 时能隙位置都出现在 $l=2p-1$ 处, 只是 $m \neq 3I$ 的 TZCNS 均为金属型, 而 $m=3I$ 的 TZCNS 均为半导体. 当手性指数 m 和 p 确定后, 电子态指数 l 及能隙大小就会随着 Φ 以 Φ_0 为周期发生改变, 这表明磁场对调制 TZCNS 的电子结构有着重要的作用.

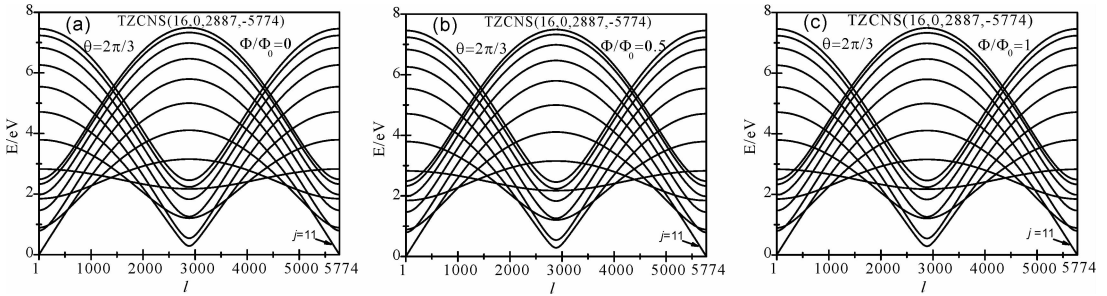


图 2 TZCNS(16, 0, 2887, -5774) 能带图: (a) $\Phi/\Phi_0=0$; (b) $\Phi/\Phi_0=0.5$; (c) $\Phi/\Phi_0=1$;
Fig. 2 The energy band structures of TZCNS (16, 0, 2887, -5774): (a) $\Phi/\Phi_0=0$; (b) $\Phi/\Phi_0=0.5$; (c) $\Phi/\Phi_0=1$

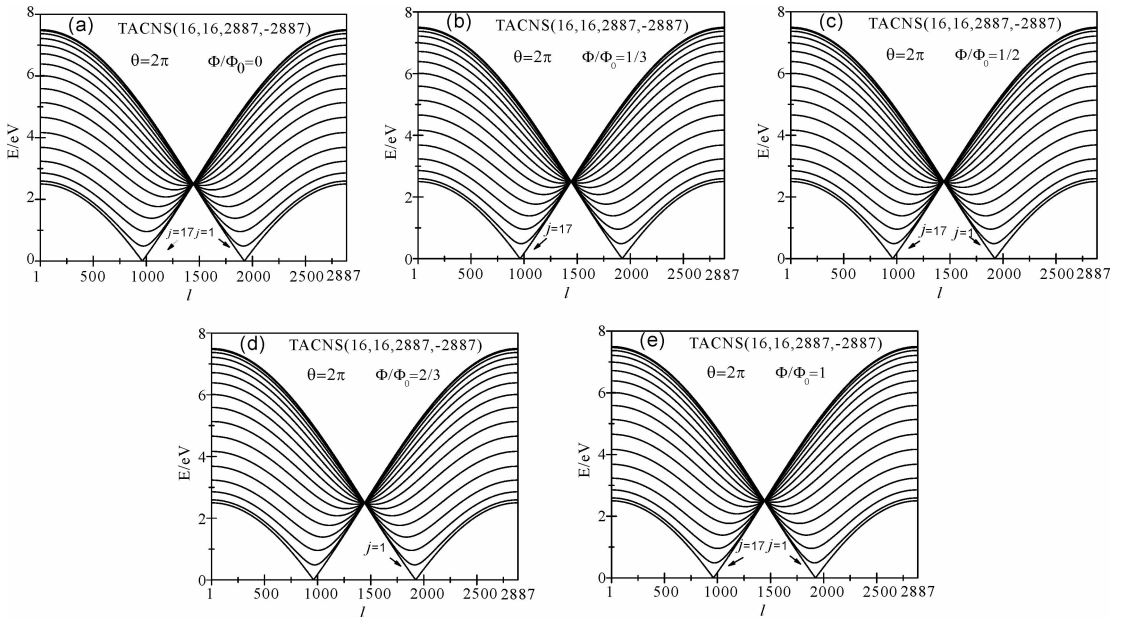


图 3 $\theta=2\pi$ 时 TACNS (16, 16, 2887, -2887) 能带图: (a) $\Phi/\Phi_0=0$; (b) $\Phi/\Phi_0=1/3$; (c) $\Phi/\Phi_0=1/2$; (d) $\Phi/\Phi_0=2/3$; (e) $\Phi/\Phi_0=1$;
Fig. 3 The energy band structures of TACNS (16, 16, 2887, -2887) while $\theta=2\pi$: (a) $\Phi/\Phi_0=0$; (b) $\Phi/\Phi_0=1/3$; (c) $\Phi/\Phi_0=1/2$; (d) $\Phi/\Phi_0=2/3$; (e) $\Phi/\Phi_0=1$

图 3 是 $\theta=2\pi$ 时 TACNS (16, 16, 2887, -2887) 的能带图. 结果表明, TACNS (16, 16, 2887, -2887) 在 $\Phi/\Phi_0=0$ 时, 能隙同时出现在 $l=p/3, j=17$ 和 $l=2p/3, j=1$ 处, 大小为 3.14

meV; $\Phi/\Phi_0=1/3$ 时, 在 $l=p/3, j=17$ 处能隙为 0 eV; $\Phi/\Phi_0=1/2$ 时, 在 $l=p/3, j=17$ 和 $l=2p/3, j=1$ 处同时出现的能隙为 1.57 meV; $\Phi/\Phi_0=2/3$ 时, 在 $l=2p/3, j=1$ 处能隙为 0 eV; $\Phi/\Phi_0=1$ 时,

在 $l=p/3-1, j=17$ 和 $l=2p/3, j=1$ 处能隙为 3.14 meV, 如图 3 所示. 由(8)式可知, 当 $\theta=2\pi$ 时, TACNS 能隙近似等于 $2\gamma|1+2\cos(\pi(l+\Phi/\Phi_0)/p)|$. 可以证明, $p \neq 3I$ 的 TACNS 在 $\Phi/\Phi_0=1/3, 2/3$ 时均为金属型, 只是 $p=3I+1$ 时能隙位置分别出现在 $l=p/3, 2p/3$, 而 $p=3I-1$ 能隙位置分别出现在 $l=2p/3-1, p/3-1$. 这表明手性指数 p 对调制 TACNS 的电子结构有着重要的作用.

图 4 是 $\theta=2\pi$ 的 TACNS (16, 16, 2886, -2886) 的能带图. 结果表明, TACNS 在 $\Phi/\Phi_0=0$ 时, 能隙同时出现在 $l=p/3, j=17$ 和 $l=2p/3, j=$

1 处, 大小为 0 eV; $\Phi/\Phi_0=1/2$ 时, 在 $l=p/3-1, j=17$ 和 $l=2p/3, j=1$ 处同时出现的能隙为能隙为 4.71 meV; $\Phi/\Phi_0=1$ 时, 在 $l=p/3-1, j=17$ 和 $l=2p/3-1, j=1$ 处能隙为 0 eV, 如图 4 所示. 可以证明, $p=3I$ 的 TACNS 在 $\Phi/\Phi_0=1$ 时为金属型, 能隙位置分别出现在 $l=p/3-1, 2p/3-1$ 处. 通过图 3、图 4 的分析可知, 当 Φ/Φ_0 发生变化, TACNS 都出现了金属 \rightarrow 半导体 \rightarrow 金属的连续转变, 电子态指数 l 变化规律与(10)式相符. 这表明磁场和手性指数 p 对调制 TACNS 的电子结构有着重要的作用.

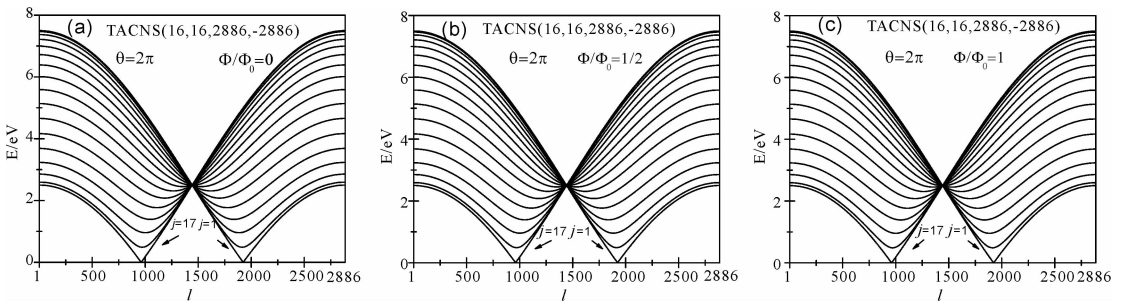


图 4 $\theta=2\pi$ 时 TACNS (16, 16, 2886, -2886) 能带图: (a) $\Phi/\Phi_0=0$; (b) $\Phi/\Phi_0=1/2$; (c) $\Phi/\Phi_0=1$
 Fig. 4 The energy band structures of TACNS (16, 16, 2886, -2886) while $\theta=2\pi$: (a) $\Phi/\Phi_0=0$; (b) $\Phi/\Phi_0=1/2$; (c) $\Phi/\Phi_0=1$

3.2 TZCNS 及 TACNS 的能隙变化

图 5 显示的是 TZCNS 和 TACNS 的 E_g 随 Φ 变化的规律. 经计算可发现 TZCNS (16, 0, 2887, -5774)、(18, 0, 2887, -5774) 和 TACNS (16, 16, 2886, -2886)、(16, 16, 2887, -2887) 的能隙随着 Φ 的增大呈现周期性的变化, 变化周期均为 Φ_0 , 如图 5 所示. 当 $\Phi/\Phi_0=0$ 时, TCNS 的表现和环状碳纳米管类似, 但是随着 Φ/Φ_0 的增大, TCNS 的能隙都出现了周期性反复转变, 这种

转变具体有四种类型: 对于 TACNS, $p \neq 3I$ 时零能隙出现在 $\Phi/\Phi_0=1/3, 2/3$ 处, 而 $p=3I$ 则在 $\Phi/\Phi_0=1$ 处; 对于 TZCNS, 最小能隙都出现在 $\Phi/\Phi_0=1$ 处, 只是 $m \neq 3I$ 时能隙为 0 eV, 而 $m=3I$ 时为半导体. 这些能隙变化结论和以上能带分析结果一致. 另外, 图 5(b) 显示 TZCNS 在 $m=18$ 时, 能隙随磁场变化的幅度非常小, 其 E_g 波峰与波谷相差约 $7 \mu\text{eV}$, 可以证明 $m=3I, \theta=2\pi/3$ 的锯齿型环状碳纳米卷带隙受磁场的影响比较小.

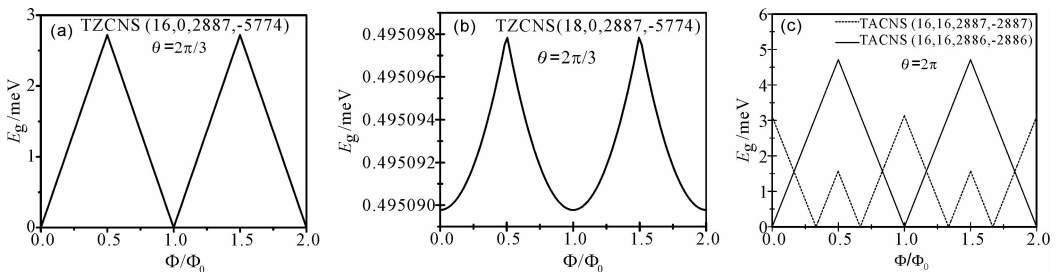


图 5 E_g 随 Φ/Φ_0 变化的规律: (a) TZCNS (16, 0, 2887, -5774); (b) TZCNS (18, 0, 2887, -5774); (c) TACNS (16, 16, 2886, -2886)、(16, 16, 2887, -2887)
 Fig. 5 The Φ/Φ_0 dependences of E_g : (a) TZCNS (16, 0, 2887, -5774); (b) TZCNS (18, 0, 2887, -5774); (c) TACNS (16, 16, 2886, -2886)、(16, 16, 2887, -2887)

3.3 TZCNS 及 TACNS 的态密度

图 6 显示的是 Φ/Φ_0 变化时 TACNS 及 TZC-

NS 的电子态密度图. 由于 TCNS 具有准零维结构, 其 DOS 含有很多像 δ 函数一样的对称峰, 这些

峰的高度与电子态的简并度有关^[9,11],因为在 HOS 和 LUS 处 $E(j, l) = E(2m - j, l)$ ^[9], TCNS 在费米能附近电子态大多都为两重简并. 随着 Φ/Φ_0 逐渐增大, TCNS 在费米能附近电子态的简并度发生了明显变化,比如 $\theta=2\pi, m=16$ 的 TACNS 在 $\Phi/\Phi_0=1/3$ 时为两重简并, $\Phi/\Phi_0=1/2$ 时为四重简并,另外 $p=2886$ 时峰的高度比 $p=2887$ 大两倍,这说明 $p=2886$ 的 TACNS 可能具有更强的导

电能力^[6],见图 6(a)、(b). TCNS 的 VHS 主峰的位置也和 Φ/Φ_0 的取值有关,比如随着 Φ/Φ_0 由 0 逐渐增大到 $1/2$, TZCNS (16, 0, 2887, -5774) 中心奇点间距随着 Φ/Φ_0 的增大而明显增大,而 TZCNS(18, 0, 2887, -5774) 受 Φ/Φ_0 的影响比较小, VHS 主峰仅移动了 $7 \mu\text{eV}$,这一现象和图 5 中 E_g 随 Φ/Φ_0 变化的规律相符.

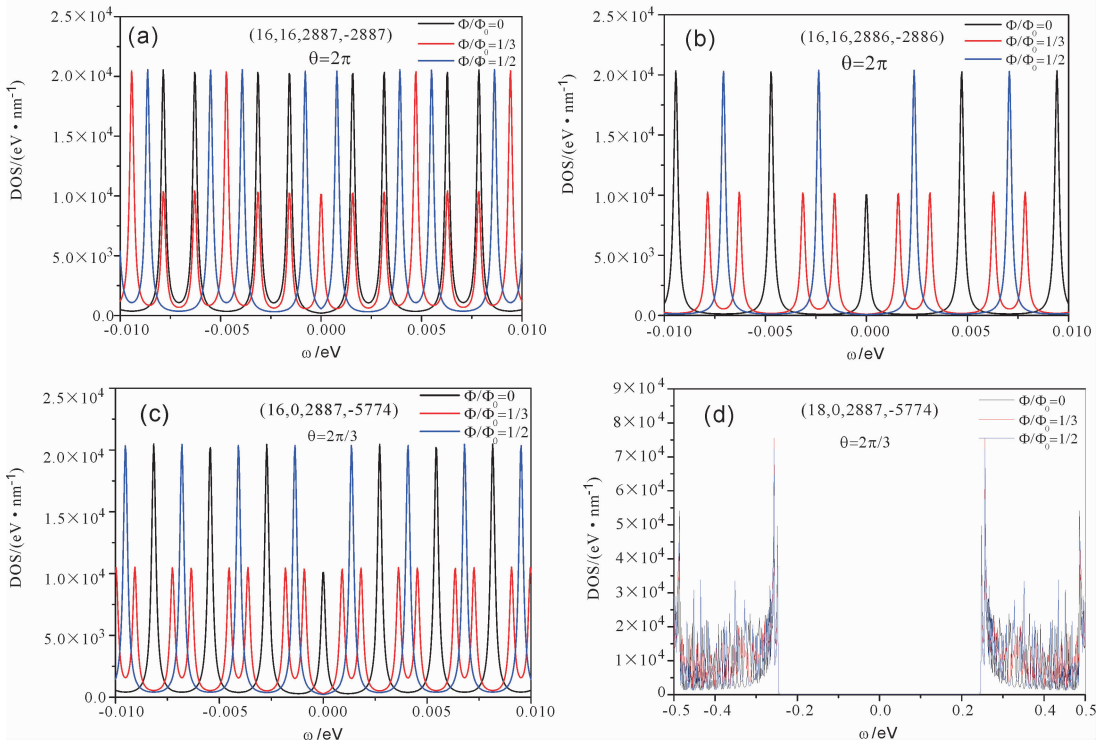


图 6 DOS 随 Φ/Φ_0 的变化:(a) (16, 16, 2887, -2887); (b) (16, 16, 2886, -2886); (c) (16, 0, 2887, -5774); (d) (18, 0, 2887, -5774)

Fig. 6 The Φ/Φ_0 dependences of DOS: (a) (16, 16, 2887, -2887); (b) (16, 16, 2886, -2886); (c) (16, 0, 2887, -5774); (d) (18, 0, 2887, -5774)

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均匀磁场中 TCNS 的结构模型,导出了相应的能量色散关系,研究了均匀磁场中 TACNS 和 TZCNS 的电子结构性质. 结果表明,TCNS 随着 Φ/Φ_0 的增大出现了金属(半导体) \rightarrow 半导体的周期性反复转变:对于 TACNS, $p \neq 3I$ 时零能隙出现在 $\Phi/\Phi_0=1/3, 2/3$ 处,而 $p=3I$ 则在 $\Phi/\Phi_0=1$ 处;对于 TZCNS,最小能隙都出现在 $\Phi/\Phi_0=1$ 处,只是 $m \neq 3I, \theta=2\pi/3$ 时能隙为 0 eV,而 $m=3I$ 时为半导体. 另外, $m=3I, \theta=2\pi/3$ 时 TZCNS 的 E_g 受磁场影响较小, $m=18$ 时变化幅度仅有 $7 \mu\text{eV}$.

这些结果为进一步研究 TCNS 电子传输特性提供了理论基础.

参考文献:

- [1] Bacon R. Growth, structure, and properties of graphite whiskers [J]. J Appl Phys, 1960, 31: 283.
- [2] Viculis L H, Mack J J, Kaner R B. A chemical route to carbon nanoscrolls [J]. Science, 2003, 299: 1361.
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56.
- [4] Braga S F, Coluci V R, Legoas S B, *et al.* Structure and dynamics of carbon nanoscrolls [J]. Nano Lett, 2004, 4: 881.
- [5] 王昭, 侯汝艳. 环状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, 2017, 54: 562.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Bovin S A, Chibotaru L F, Ceulemans A. The quantum structure of carbon tori [J]. J Mol Catal A: Chem, 2001, 166: 47.
- [9] Lin M F, Chen R B, Shyu F L. Electronic structures of chiral carbon toroids [J]. Solid State Commun, 1998, 107: 227.
- [10] Supriyo D. Quantum transport: atom to transistor [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [11] Shyu F L, Tsai C C, Lin M F, *et al.* Electronic properties of carbon tori in external fields [J]. J Phys Soc Jpn, 2006, 75: 104710.

引用本文格式:

中文: 王昭. 磁场中环状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, 2019, 56: 119.

英文: Wang Z. Tight binding studies on the electronic structure of toroidal carbon nanoscrolls in a magnetic field [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 119.