

环境对窄锯齿型石墨烯纳米带中边界带的影响

刘娜, 胡边, 刘红

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 在描述自旋轨道耦合的紧束缚 Kane-Mele 模型的基础上, 我们通过改变边界处原子间的跃迁系数来模拟环境对石墨烯纳米带边界带的影响. 理论研究结果显示, 对双边跃迁系数同等调控时, 随着跃迁系数的增大, 两个边界子能带的费米波矢都在向 0.5 靠近, 能隙线性减小. 进一步研究表明, 通过单边调控原子间的跃迁系数, 可对相应边界子能带的结构参数进行调控.

[关键词] 锯齿型石墨烯纳米带, 跃迁系数, 能带结构

[中图分类号] O469 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2018)02-0054-07

Influence of Environment on Edge Band of Narrow Zigzag Graphene Nanoribbons

Liu Na, Hu Bian, Liu Hong

(School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Based on the tight binding Kane-Mele model describing the spin orbit coupling, we simulate the effect of environment on the edge states of graphene nanoribbons by changing the hopping coefficient between atoms at the edges. The theoretical results show that when adjusting both of the hopping coefficient at two edge sides, with the increase of the hopping coefficient, the Fermi wave vectors of the two sub-band structures corresponding to two edges, respectively, are close to 0.5, and the energy band gap decreases linearly. Further studies show that by adjusting the hopping coefficient at one single edge side, we can control the structure characteristics of the corresponding sub-band structures.

Key words: zigzag graphene nanoribbons, hopping coefficient, band structure

2004 年单层石墨烯出现, 它引起了许多科学家的关注, 成为物理学领域的一个焦点, 人们对它的能带结构和电输运性质进行了大量的研究. 早期理论研究不含自旋劈裂因子的能带结构和量子输运, 提出了无质量 Dirac 粒子色散关系^[1-5], 发现二维窄石墨烯纳米带的能带带隙和零能边态^[6-9]. 2005 年 Kane 和 Mele 提出自旋轨道耦合作用导致的自旋极化的边界带, 具有无磁场作用下的自旋量子霍尔效应^[10-12], 引起人们广泛的关注. 然而由于石墨烯中自旋轨道耦合作用强度非常弱, Ohno 运用紧束缚方法和第一性原理估算出内禀自旋轨道耦合仅有 $1 \mu\text{mV}$ ^[13]. 最近几年人们一直在努力寻找具有较强自旋轨道耦合作用的新型二维拓扑材料, 如二硫化钼^[14] 和黑磷^[15] 等.

然而, 单层石墨烯材料能带结构的研究为人们打开了一个窗口用以观察和分析边界带的出现条件, 及边界带的调控方法和机制. Wang 和盛利等人考虑在位库仑相互作用对边界带的影响^[16-17], 希望打开更大的能隙. 但是, 关于边界带的结构, Wang 的结果与盛利的结果并不一致, Wang 的研究主要是通过掺杂格点上的在位库仑能, 而盛利则是通过错位晶格库仑能. 这些已有的研究结果说明, 在位库仑相互作用对边界带的结构影响很大. 我们认为采用人为设置固定的在位库仑参数, 不符合实际材料中电子分布不均造成的在位库仑作用的差别. 因此, 有必要引入更为合理的自洽在位库仑相互作用^[18-20] 来研究石墨烯中的边界带结构. 加入自洽格点在位库仑作用, 打开一个更大的能隙, 我们研究组已经对能带结构和电导进行

收稿日期: 2017-05-03.

基金项目: 国家自然科学基金(10947004).

通讯联系人: 刘红, 博士, 教授, 研究方向: 理论物理. E-mail: 06183@njnu.edu.cn

了初步研究^[21-22]. 对于石墨烯纳米带,存在两个边界格点,因此在能带结构上,存在两个对应不同边界格点的自旋极化的边界子能带,这种对称结构导致在 $q=0.5$ 处两个能量相同的边界带具有相同自旋但分布在两个不同边界格点,这两个边界带上的传输粒子具有相反的输运方向,电导降低. 因此,人们希望能打破这种对称性,能减小或关闭某一边界对应的子能带,从而能获得较高的在单一边界处输运的自旋电导.

在本文中,我们考虑到,纳米带两个边界格点的周围环境的不同,可以改变边界处的键长. 因此,在已有研究工作基础上,我们通过改变边界处原子间的跃迁系数来模拟环境对石墨烯纳米带边界带的影响,研究石墨烯纳米带的边界带的性质、边界带的费米波矢、能隙、能带结构、电子占据几率,希望能通过边界环境来调控边界带的性质.

1 理论方法

很早之前人们都已经知道石墨烯中存在自旋轨道耦合作用,来源有两部分,一部分是来源于原子内部的内禀自旋轨道耦合作用^[23],另一部分是外电场引起的 Rashba 自旋轨道耦合^[24]. 本文中,我们采用含上述两类自旋轨道耦合作用的 Kane-Mele 模型,其哈密顿量为^[10-12,19,25-26]

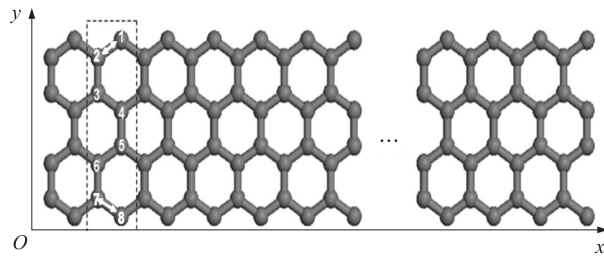
$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_Z + \hat{H}_U, \quad (1)$$

$$\text{式中, } \hat{H}_0, \hat{H}_{SO}, \hat{H}_Z, \hat{H}_U \text{ 分别为: } \hat{H}_0 = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} c_i^\dagger c_j; \hat{H}_U = \sum_{i,\sigma} U \left(\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle - \frac{1}{2} \right) n_{i\sigma}; \hat{H}_{SO} = iV_R \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger \mathbf{e}_z \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{d}_{ij}) c_j + iV_{SO} \frac{2}{\sqrt{3}} \times \sum_{\langle \langle i,j \rangle \rangle} c_i^\dagger \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{d}_{ij} \times \mathbf{d}_{ik}) c_j; \hat{H}_Z = g \sum_i c_i^\dagger \boldsymbol{\sigma}_z c_i.$$

第一项是最近邻格点之间跃迁项, t_{ij} 是最近邻格点 i 与 j 之间的跃迁能,在本文中我们取 $t_{ij} = t_0 = -2.6$ eV, $c_i^\dagger (c_i)$ 是电子在格点 i 处的产生(湮灭)算符. H_U 是自洽格点在位库仑作用项, H_{SO} 是内禀自旋轨道耦合项和 Rashba 自旋轨道耦合项, H_Z 是外磁场引起的塞曼作用项, $\boldsymbol{\sigma}$ 是描述电子自旋的泡利矩阵. 在自洽在位库仑作用项中 $n_{i\bar{\sigma}} = c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}$, $n_{i\bar{\sigma}}$ 表示在原胞中第 i 格点上自旋为 $\bar{\sigma}$ 粒子的占据数, $\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle$ 是自旋为 $\bar{\sigma}$ 的电子在格点 i 上的平均占据数,在本文中,我们研究的是宽度为 8 个原子的窄锯齿型石墨烯,这里我们取 $U = 4$ eV^[20,27], $V_R = 0.01t_0$, $V_{SO} = 0.02t_0$, $g = 0.02$ eV^[12,26].

2 结果与讨论

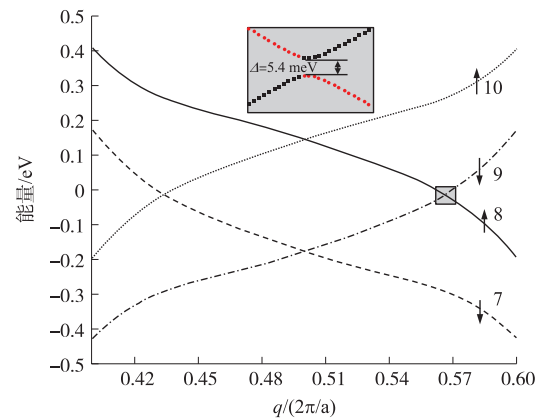
窄锯齿型石墨烯纳米带的几何结构如图 1 所示,其能带结构已在我们前期研究结果报道^[21],哈密顿量包含所有项时费米能附近的 4 条自旋劈裂能带见图 2 所示.



宽度是 8 个原子,沿 x 方向周期平移. 虚框表示原胞,其中整数 1~8 是原胞内碳原子的格点指标.

图 1 锯齿型石墨烯纳米带结构示意图

Fig. 1 Geometric structure of ZGNR with the width of 8 atoms



图中整数代表能带指标,灰色竖直箭头代表各能带的自旋方向

图 2 宽度为 8 个原子的锯齿型石墨烯边界带的能带结构

Fig. 2 The band structure of the narrow ZGNR with $N=8$

两个费米波矢分别在 0.434 和 0.566,在费米波矢处存在一个很小的能隙 5.4 meV. 在左费米波矢处交叉的两个带 7 和 10,其上电子主要分布在边界格点 1 上,而在右费米波矢处的两个带 8 和 9,其上电子主要分布在边界格点 8 上,因此我们可以将这 4 个边界带看成由两个边界子能带构成,7 和 10 带是对应边界格点 1 的两个边界带,而 8 和 9 带是对应边界格点 8 的两个边界带. 在 $q=0.5$ 能量为 0.143 eV 边界带

8 和 10 交叉处的状态,它们自旋方向都是向上,但它们的电子处于不同的边界格点上,带 8 的电子 100% 在边界格点 8 上,而带 10 的电子则 100% 位于边界格点 1 上. 同样在 $q=0.5$ 能量为 -0.18 eV 边界带 7 和 9 交叉处的状态,它们的自旋方向向下,带 9 的电子 100% 在边界格点 8 上,而带 7 的电子则 100% 位于边界格点 1 上. 针对上述的能带结构特征,我们希望能通过边界环境来改变边界处的跃迁系数,从而能达到对不同边界子能带结构的调控.

本文中,将图 1 中上下两个边界处 7~8 和 1~2 之间跃迁系数用不同的参数 t_1 和 t_2 表示,我们通过改变这两个参数研究能带结构中边界带的变化. 我们采用如下方法描述边界处跃迁系数的变化,下边界处 7 和 8 间跃迁系数变化百分比为 P_1 ,即 $t_1=(1+P_1)t_0$. 上边界处 1 和 2 间跃迁系数变化百分比为 P_2 ,即 $t_2=(1+P_2)t_0$. 我们考虑上下边界格点处的原子间跃迁系数都在发生改变,在本文中跃迁系数变化范围从 -20% 到 20% . 我们得到的能隙和费米波矢随两个边界处的跃迁系数的变化见图 3 所示.

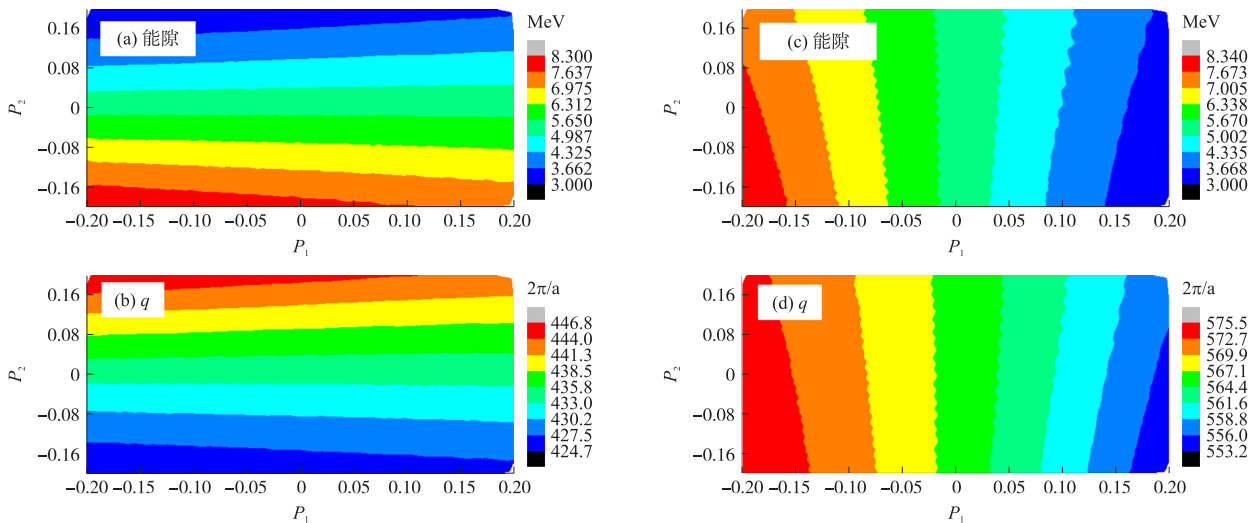


图 3 能隙和费米波矢随边界处跃迁系数变化. 左(a~b)/右(c~d)表示左/右能隙和左/右费米波矢

Fig. 3 Energy gap and the Fermi wave vector varying with the hopping coefficient between the sites on the boundary.

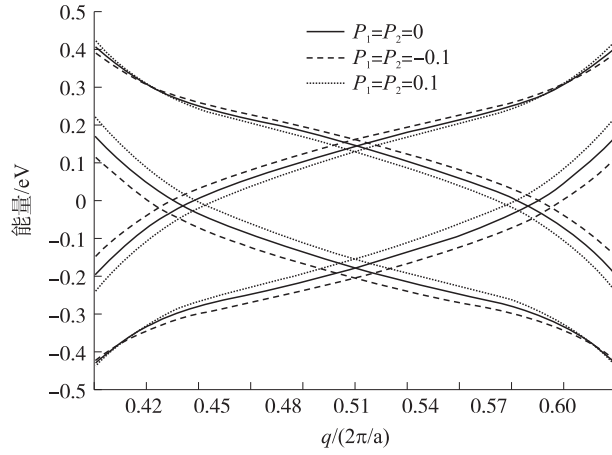
The left (a~b)/right (c~d) column for the left/right energy gap and the left/right Fermi wave vector

从图 3 我们可以看到, P_2 和 P_1 分别影响不同的边界带. 如果 P_2 不变,随 P_1 的增加,水平看左列两图 (a) 和 (b),左能隙和左费米波矢变化很小. 但是,右列图 (c) 和 (d) 中,随 P_1 的增加,右能隙和右费米波矢线性减小,右费米波矢向 0.5 靠近. 如果 P_1 不变,随 P_2 的增加,纵向看图 2,与上述情况正好相反,左列两图 (a) 和 (b) 中,左能隙线性变小,左费米波矢线性增加,左费米波矢向 0.5 靠近;右列图 (c) 和 (d) 中,随 P_2 的增加,右能隙和右费米波矢变化很小. 因此, P_1 的变化主要影响右能隙和右费米波矢,而 P_2 的变化主要影响左能隙和左费米波矢. 由此,我们可以看到,可以改变边界处格点间的跃迁系数,对该边界处的边界带的能隙和费米波矢进行调控. 比如,边界处 1~2 格点间键长变短,即增大 P_2 ,左能隙减小,左费米波矢增大,向 0.5 靠近,而另一边界的性质变化很小.

为了更好地说明边界跃迁系数的调控对能带结构的影响,下面我们将分两种情况进行讨论. 首先,我们考虑上下边界格点处原子间跃迁系数有相同的变化,即 $P_1=P_2$,我们选取 $P_1=P_2=\pm 0.1$ 时,即上下边界带跃迁系数同时等于 $0.9t_0$ 和 $1.1t_0$ 时,对能带结构和电子占据几率进行理论分析研究. 费米能附近的 4 条边界带的能带结构如图 4 所示.

从图 4 中可以看出,两边跃迁系数改变相同的情况下对两个边界能带有着相同的影响. 这是因为上下边界跃迁系数同时改变,哈密顿系统在 y 方向上的反演对称性依旧保持,系统的对称性没有被破坏,故能带结构依旧保持对称性. 与图 (2) 相比,跃迁系数发生改变时,两个费米波矢的位置发生改变,跃迁系数变小时,左右费米波矢向外延伸,而跃迁系数变大时,左右费米波矢向 0.5 靠近.

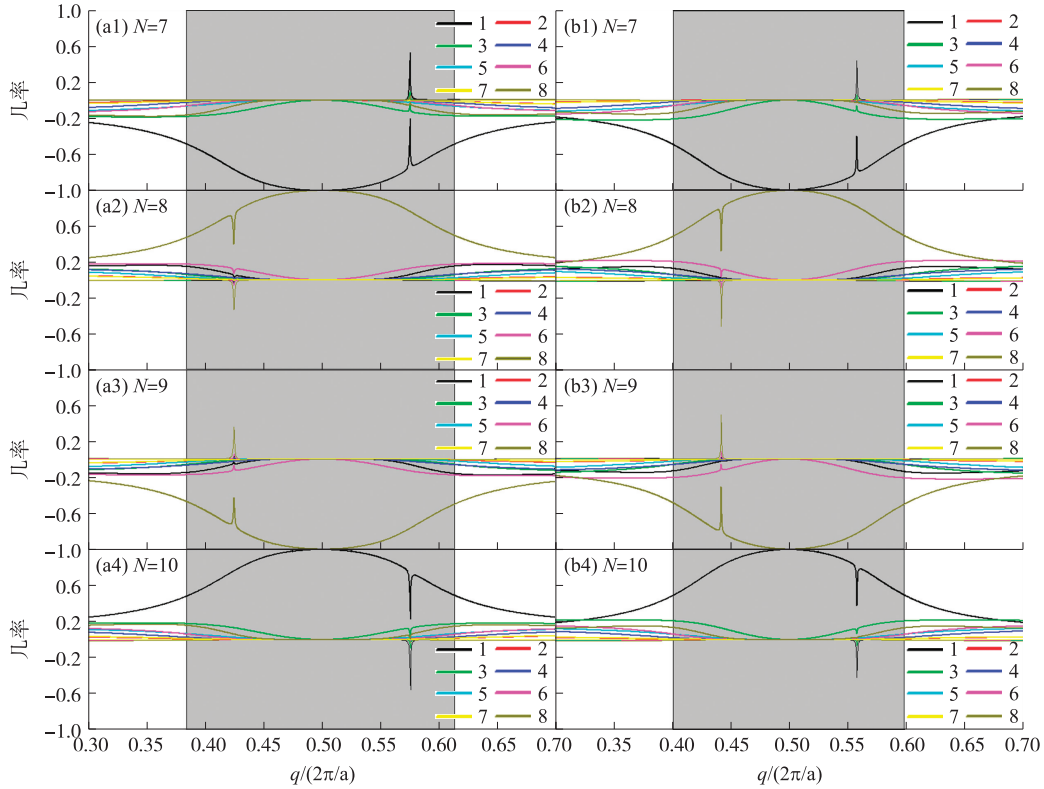
为了观察电子在边界处的局域分布特征,即边界态的范围,我们分别画出了跃迁系数 $P_1=P_2=\pm 0.1$ 时,费米面附近 4 个自旋劈裂能带上的电子在空间格点上的占据几率,见图 5 所示.



3 条线分别对应跃迁系数变化率为-0.1,0.0,0.1

图 4 双边跃迁系数 3 种取值下的窄石墨烯纳米带的能带结构

Fig. 4 The band structures of the narrow ZGNR for three values of the hopping coefficients between sites on the both boundaries



(a1~a4)和(b1~b4)分别表示边界格点间跃迁系数变化率为-0.1,0.1. 图中正负值代表自旋向上(自旋向下)占据几率. 图中阴影区域表示边界态范围. 其中整数 1~8 表示原胞中格点的指标

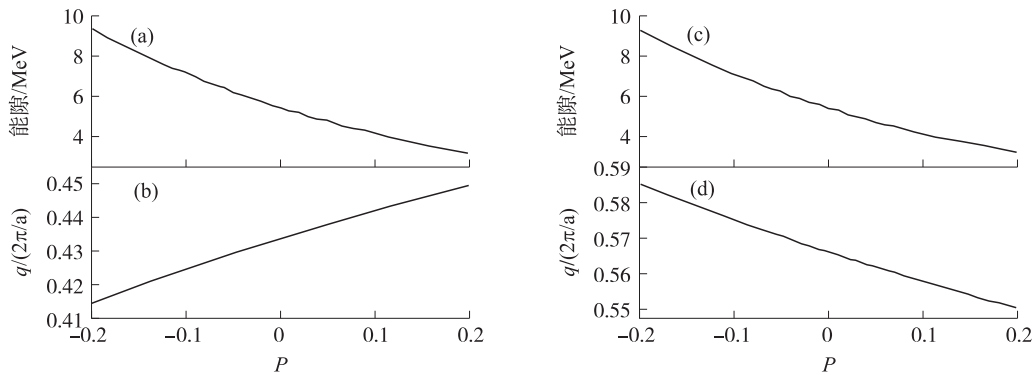
图 5 图 4 中 4 条边界带上各 k 点波函数上电子在空间格点的占据几率

Fig. 5 The occupied probability at spacial sites of electrons in the states belonging to the four edge bands in Fig. 4

比较图 5 中左列四幅图(a1~a4),我们可以看出费米面附近 4 条自旋劈裂边界带中的边界态范围是相同的. 从空间分布来看,7 带和 10 带的电子大多数分布在 1 格点上,在 $q=0.5$ 时波函数上的电子 100% 分布在格点 1 上,所以 7 带和 10 带是对应边界格点 1 的一个子带结构. 而对于 8 带和 9 带,其中电子大多数分布在 8 格点上,在 $q=0.5$ 时电子 100% 分布在格点 8 上,因此 8 带和 9 带是对应边界格点 8 的一个子带结构. 如果从电子自旋分布来看,7 带和 9 带上电子自旋向下占据几率较大,而 8 带和 10 带电子自旋向上占据几率较大,见图 2 中箭头所示.

与图 5 中左列 4 幅图(b1~b4)比较,右列图中空间分布和电子自旋分布是一样的,但是电子占据边界态的范围明显减小.

紧接着,当 $P_1 = P_2$ 从 -20% 到 20% 连续变化,我们分析边界带的能带结构参数变化趋势,见图 6 所示. 从图中我们可以看出,在跃迁系数增大的情况下,左右的能隙、费米波矢基本都是线性变化,左右能隙随着跃迁系数的增加在减小,左能隙从 0.009 37 eV 减小到 0.003 22 eV,右能隙从 0.009 33 eV 减小到 0.003 25 eV. 左(右)费米波矢随着跃迁系数的增加在变大(小),左费米波矢从 0.414 7 增加到 0.449 7,右费米波矢从 0.585 5 减小到 0.550 5,左右费米波矢同时向 0.5 靠近.



左(a~b)/右(c~d)分别表示左/右能隙和左/右费米波矢

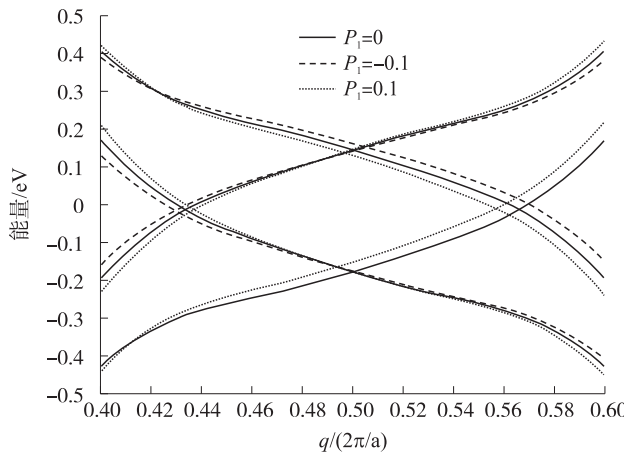
图 6 能隙和费米波矢随双边界处跃迁系数变化

Fig. 6 Energy gap and the Fermi wave vector varying with the hopping coefficients between the sites on the two boundaries

下面我们考虑单边调控跃迁系数时,不同边界带的变化. 即取 $P_2 = 0, t_2 = t_0$, 而 7~8 间的跃迁系数 $t_1 = (1 + P_1)t_0$ 随 P_1 变化. P_1 的变化范围从 -20% 到 20%. $P_1 = -0.1, 0, 0.1$ 时,能带结构见图 7 所示.

图 7 中是费米面附近 4 条自旋劈裂的能带结构. 从图 7 中我们可以看出,单边跃迁系数的改变对两个边界状态的能带结构影响是不同的,能带结构对称性被破坏,这是因为下边界的跃迁系数发生改变,即 P_1 改变,而上边界跃迁系数不变,哈密顿系统在 y 方向上的反演对称性被破坏,故能带结构对称性被破坏. 与图 4 相比 P_1 的变化对对应 8 格点的两个边界子能带 8 和 9 结构影响比较大,跃迁系数较小时,费米波矢远离 0.5,跃迁系数变大时,费米波矢靠近 0.5.

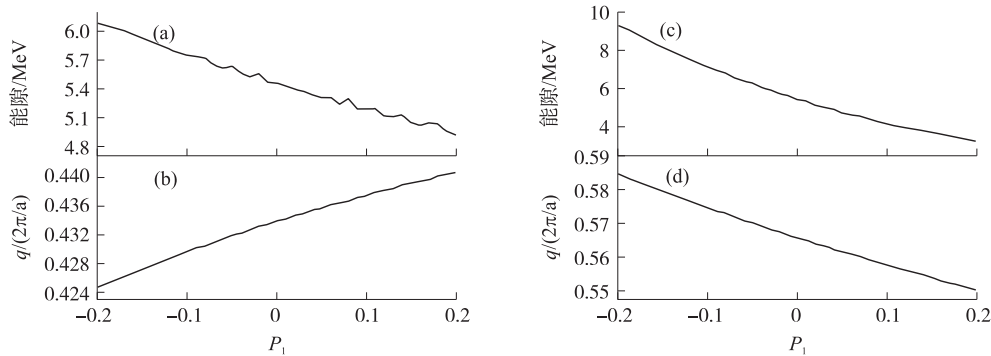
单边跃迁系数 P_1 从 -20% 到 20% 连续发生变化时,边界带的能带结构参数变化见图 8 所示,随着单边跃迁系数的增大,左能隙从 0.006 09 eV 减小到 0.004 92 eV,左费米波矢从 0.424 75 eV 增加到 0.440 75 eV,而右能隙从 0.009 33 eV 减小到 0.003 25 eV,



3 条线分别对应跃迁系数变化率为 -0.1, 0.0, 0.1

图 7 单边跃迁系数 3 种取值下的窄石墨烯纳米带的能带结构

Fig. 7 The band structures of the narrow ZGNR for three values of the hopping coefficients between sites on the one boundary



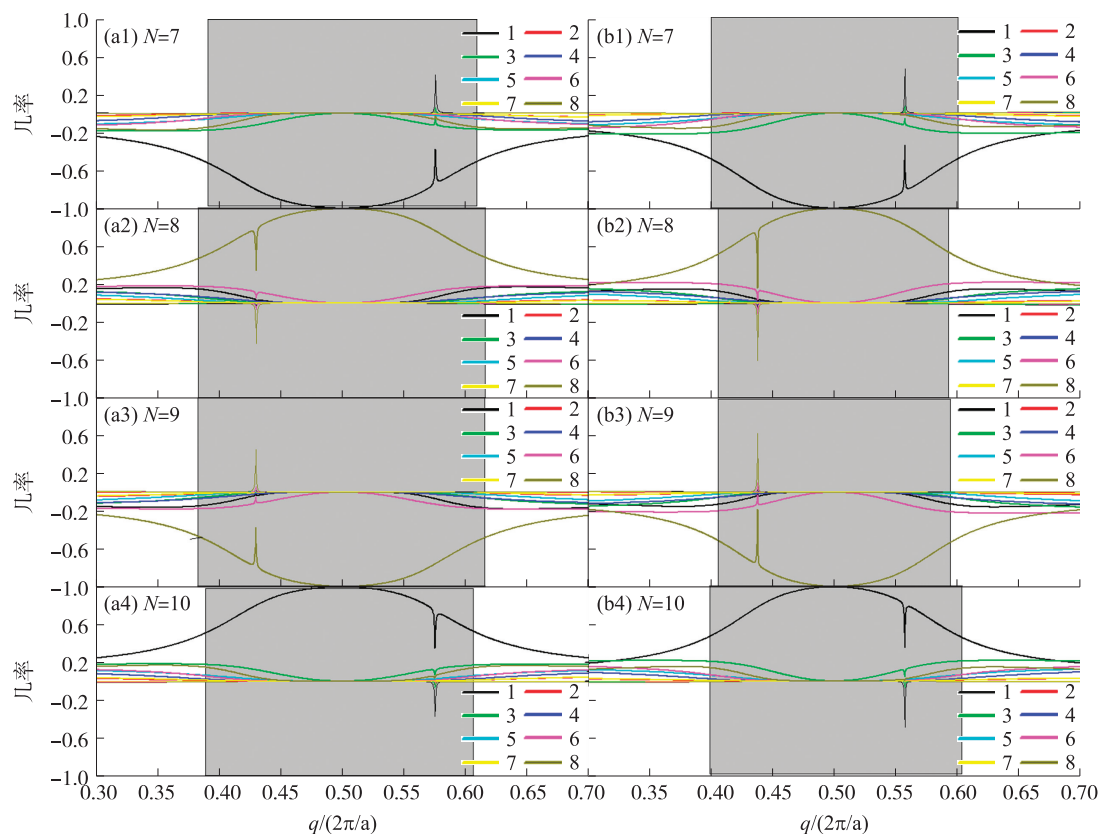
左(a~b)/右(c~d)分别表示左/右能隙和左/右费米波矢

图 8 能隙和费米波矢随单边界处跃迁系数变化

Fig. 8 Energy gap and the Fermi wave vector varying with the hopping coefficients between the sites on the one boundary

右费米波矢从 0.585 5 eV 减小到 0.550 5 eV. 与上节的结论一致,单边跃迁系数 P_1 对对应 8 格点的两个边界子能带 8 和 9 结构的影响比较大.

跃迁系数不仅对能带结构、费米波矢和能隙有影响,它对电子在空间格点的占据几率也有一定的影响. 如图 9 所示,当跃迁系数减小时,8 带和 9 带的电子占据几率边界态范围比 7 带和 10 带大;当跃迁系数增大时,8 带和 9 带的电子占据几率边界态范围比 7 带和 10 带小.



(a1~a4) 和 (b1~b4) 分别表示边界格点间跃迁系数变化率为 -0.1, 0.1.

图中正负值代表自旋向上(自旋向下)占据几率. 图中阴影区域表示边界态范围. 其中整数 1~8 表示原胞中格点的指标

图 9 图 7 中 4 条边界带上各 k 点波函数上电子在空间格点的占据几率

Fig. 9 The occupied probability at special sites of electrons in the states belonging to the four edge bands in Fig. 7

3 总结

本文主要在 Kane-Mele 模型的基础上,通过调节边界处原子间的跃迁系数,模拟环境对边界处的键长的影响,导致能带结构中能隙、费米波矢及边界带中边界态范围的变化. 把石墨烯纳米带放在同一环境中,就类似于本文中的双边调控,研究表明,随着跃迁系数的增大,边界带的费米波矢都在向 0.5 靠近,能隙线性减小,能带结构依旧保持对称性. 如果把石墨烯纳米带的一边放在环境中,就类似于本文中的单边调控,研究表明,能带结构对称性被破坏,对应边界带的费米波矢和能隙变化范围变大,随着跃迁系数的减小,电子占据几率的边界态效应明显增强. 证实了可以通过调节边界处原子间的跃迁系数来实现调控边界带的能带结构参数.

[参考文献]

- [1] NAKADA K, FUJITA M, DRESSELHAUS G, et al. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence[J]. Phys Rev B, 1996, 54(24): 17954-17961.
- [2] SUGAI Y. Energy gaps in graphene nanoribbons[J]. Phys Rev Lett, 2006, 97(21): 6803-6806.
- [3] PERES N M R, NETO A H C, GUINEA F. Conductance quantization in mesoscopic graphene[J]. Phys Rev B, 2006, 73(19): 5411-5418.
- [4] BERAHMAN M, SHEIKHI M H. Transport properties of zigzag graphene nanoribbon decorated with copper clusters[J]. Journal

- of applied physics,2014,116:093701–093701–8.
- [5] LIBISCH F,ROTTER S,BURGDÖRFER J. Coherent transport through graphene nanoribbons in the presence of edge disorder[J]. New journal of physics,2011,14(12):3006–3024.
- [6] EZAWA M. Peculiar width dependence of the electronic property of carbon nanoribbons[J]. Physics,2006,73(4):5432–5449.
- [7] YANG L,COHEN M L,LOUIE S G. Magnetic edge-state excitons in zigzag graphene nanoribbons[J]. Phys Rev Lett,2008,101(18):6401–6404.
- [8] WAKABAYASHI K. 12-electronic and magnetic properties of nanographites[J]. Phys Rev B,1999,59(12):8271–8282.
- [9] YAO W,YANG S A,NIU Q. Edge states in graphene;from gapped flat-band to gapless chiral modes[J]. Phys Rev Lett,2008,102(09):6801–6804.
- [10] KANE C L,MELE E J. Quantum spin Hall effect in graphene[J]. Phys Rev Lett,2005,95(22):6801–6804.
- [11] KANE C L,MELE E J. Z₂ topological order and the quantum spin Hall effect.[J]. Phys Rev Lett,2005,95(14):6802–6805.
- [12] LI H,SHENG L,XING D Y. Connection of edge states to bulk topological invariance in a quantum spin Hall state[J]. Phys Rev Lett,2012,108(19):6806–6810.
- [13] YAO Y,YE F,QI X L,et al. Spin-orbit gap of graphene:first-principles calculations[J]. Phys Rev B,2006,75(4):1401–1404.
- [14] MAJIDI L,ASGARI R. Valley- and spin-switch effects in molybdenum disulfide superconducting spin valve[J]. Phys Rev B,2014,90(16):5440–5452.
- [15] EHLEN N,SENKOVSKIY B V,FEDOROV A V,et al. Evolution of electronic structure of few-layer phosphorene from angle-resolved photoemission spectroscopy of black phosphorous[J]. Phys Rev B,2016,94(24):5410–5421.
- [16] Wang Z G,Hao N N,Zhang P. Topological winding properties of spin edge states in Kane-Mele graphene model[J]. Phys Rev B,2009,80(11):754–758.
- [17] 盛利. 自旋陈数理论和时间反演对称破缺的量子自旋霍尔效应[J]. 物理学进展,2014(1):10–27.
- [18] SON Y W,COHEN M L,LOUIE S G. Half-metallic graphene nanoribbons.[J]. Nature,2006,444(7117):347–349.
- [19] GUO J,GUNLYCKE D,WHITE C T. Field effect on spin-polarized transport in graphene nanoribbons[J]. Applied physics letters,2008,92(16):163109–163109–3.
- [20] GUNLYCKE D,ARESHKIN D A,LI J,et al. Graphene nanostrip digital memory device[J]. Nano letters,2007,7(12):3608–3611.
- [21] LIU H,HU B,LIU N. The opposite induced magnetic moment in narrow zigzag graphene nanoribbons[J]. Phys Lett A,2016,380:3738–3742.
- [22] 胡边,刘娜,刘红. 锯齿型石墨烯纳米带边界态[J]. 南京师大学报(自然科学版),2018,41(1):42–49.
- [23] DRESSELHAUS G F,DRESSELHAUS M S,MAVROIDES J G. Spin-orbit interaction in graphite[J]. Carbon,1965,3(3):325–325.
- [24] BYCHKOV Y A,RASHABA E I. Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers[J]. Journal of physics C:solid state physics,1984,17:6039–6045.
- [25] SHENG L,SHENG D N,TING C S,et al. Nondissipative spin Hall effect via quantized edge transport.[J]. Phys Rev Lett,2005,95(13):6602–6605.
- [26] YANG Y,XU Z,SHENG L,et al. Time-reversal-symmetry-broken quantum spin Hall effect[J]. Phys Rev Lett,2011,107(6):6602–6606.
- [27] BARINGHAUS J,SETTNES M,APROJANZ J,et al. Electron interference in ballistic graphene nanoconstrictions[J]. Phys Rev Lett,2016,116(18):6602–6606.

[责任编辑:顾晓天]