

# 轴向磁场对锯齿型和扶手椅型碳纳米卷电子结构的影响

王 昭

(德宏师范高等专科学校, 云南 潞西 678400)

**摘 要:**碳纳米卷作为一种新型的碳基纳米材料,其结构非封闭且内径大小容易调控,成为当今材料科学研究热点之一。利用石墨烯碳原子轨道作  $sp^2$  杂化时  $\pi$  电子的紧束缚模型,考虑波矢  $k$  周期性边界条件及轴向磁场的影响,构造了磁场中碳纳米卷的紧束缚模型,并研究了其在轴向磁场中的能带、能隙及电子态密度等性质。结果表明,碳纳米卷的能量色散是以磁通量子  $\Phi_0$  为周期随磁通量  $\Phi$  变化,最低未占据分子轨道也随之产生了明显移动,从而导致碳纳米卷发生金属-半导体连续转变,其中 ZCNS(15,0)能隙最大为 0.878 eV,而 ACNS(12,12)为 0.654 eV

**关键词:**碳纳米卷;紧束缚模型;电子结构;磁通量子

**中图分类号:** O481.1

**文献标志码:** A

## 引 言

碳纳米卷(carbon nanoscrolls, CNS)最早发现于1960年<sup>[1]</sup>,作为一种新型的碳纳米材料,其在催化、储氢、传感器、纳米医药载体、二氧化碳捕集及晶体管等方面<sup>[2-5]</sup>都有很好的应用前景,电学、力学及光学等性质<sup>[3-7]</sup>已经引起了广泛的研究。Pan h 等人<sup>[3]</sup>使用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)对 CNS 的电子结构和光学性质进行了研究;Braga s f 等人<sup>[5]</sup>使用分子动力学研究了注入电荷时 CNS 形成、结构及稳定性等问题;Chen y 等人<sup>[7]</sup>使用 DFT 研究了 CNS 结构参数对电子结构的影响;Hamzah m a 等人<sup>[8]</sup>使用紧束缚法研究了无限长锯齿型(zigzag) CNS 的带隙,而王昭等人<sup>[9]</sup>完成了无限长扶手椅型(armchair) CNS 的电学性质的研究;Dong h x 等人<sup>[10]</sup>使用 DFT 研究了 zigzag CNS 的结构及边缘状态,发现随着不同的边缘氢化, zigzag CNS 更倾

向于  $sp^2$  杂化,而非  $sp^3$  杂化;Li t s 等人<sup>[6]</sup>使用紧束缚法研究了横向电场对扶手椅型(armchair) CNS 电学性质的影响;2017年 Chang c h 等人<sup>[11]</sup>在研究弱横向磁场中碳纳米卷的经典磁传输特性时,发现碳纳米卷中 snake orbits 的形成会导致强定向依赖的正磁阻,各向异性高达 80%,但关于 CNS 在轴向磁场中的电学性质的研究很少有报道。同样作为一维碳基材料的碳纳米管,在外加轴向磁场下会出现绝缘体-金属及范霍夫奇异点分裂-移动-融合等周期性变化特点<sup>[12-15]</sup>,而 CNS 在轴向磁场中的电学性质是否也会发生类似的变化,对这一问题有必要进行深入研究。

CNS 可以看作是由石墨烯纳米带卷曲而成,当 CNS 处于磁场中时,磁场会对  $\pi$  电子的量子特性产生影响,从而改变 CNS 的电子结构。本文在 CNS 紧束缚模型<sup>[7,9]</sup>基础上,进一步研究了轴向磁场中的扶手椅型和锯齿型 CNS 的电子结构,探索其电学性质与外加轴向磁场的内在

收稿日期:2017-09-03

作者简介:王昭(1984-),男,湖北随州人,讲师,硕士,主要从事纳米材料方面的研究,(E-mail)w5student@aliyun.com

联系,这对理解 CNS 在磁场中的物理性质具有重要意义。

## 1 模型和方法

对长度方向为无限长的 CNS,其半径方程为:  $R = R_0 + t \cdot \theta/2\pi$ , 结构如图 1 所示。CNS 波矢量子化边界条件<sup>[7-9]</sup>:  $\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi j - \theta, j = 1, 2, \dots, 2n$ , 即锯齿型碳纳米卷(ZCNS):  $k_{y,j} = (2\pi j - \theta)/na$ , 扶手椅型碳纳米卷(ACNS):  $k_{x,j} = (2\pi j - \theta)/\sqrt{3}na$ 。

在加入轴向均匀磁场  $B$  后,磁场的作用相当于改变了  $\pi$  电子的波矢  $\vec{k}$ , 此时波矢量子化边界条件变为<sup>[16-17]</sup>:  $\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi(j + \Phi/\Phi_0) - \theta$ , 将波矢量子化边界条件代入石墨烯的色散关系<sup>[7]</sup>,得磁场中 ZCNS 和 ACNS 能量色散表达式分别为:

$$E(k_x, \Phi) = \pm \gamma \left\{ 1 + 4 \cos \frac{\pi}{n} \left( j + \frac{\Phi}{\Phi_0} - \frac{\theta}{2\pi} \right) \cdot \left[ \cos \frac{\pi}{n} \left( j + \frac{\Phi}{\Phi_0} - \frac{\theta}{2\pi} \right) + \cos \frac{\sqrt{3}}{2} ak_x \right] \right\}^{\pm} \quad (1)$$

$$E(k_y, \Phi) = \pm \gamma \left[ 1 + 4 \cos \left( \frac{ak_y}{2} \right) \cos \frac{\pi}{n} \left( j + \frac{\Phi}{\Phi_0} - \frac{\theta}{2\pi} \right) + 4 \cos^2 \frac{ak_y}{2} \right]^{\pm} \quad (2)$$

其中:  $E$  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,磁通量子  $\Phi_0 = h/e_0$ 。

将式(1)和式(2)分别在  $\Gamma$  和 X 点进行泰勒级数展开<sup>[18]</sup>,可以得到均匀磁场中 CNS 最低未占据分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)指数  $j$  的取值:

$$j_{ZCNS} = \frac{2n}{3} + \frac{\theta}{2\pi} - \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (3)$$

$$j_{ACNS} = n + \frac{\theta}{2\pi} - \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (4)$$

由于 ZCNS 和 ACNS 的能隙分别出现在  $\Gamma$  和 X 点,磁场中其能隙可近似取:

$$E_{g,ZCNS} = \min \left\{ 2\gamma \left| 1 + 2 \cos \frac{\pi}{n} \left( j + \frac{\Phi}{\Phi_0} - \frac{\theta}{2\pi} \right) \right| \right\} \quad (5)$$

$$E_{g,ACNS} = \min \left\{ 4\gamma \left| \cos \frac{\pi}{2n} \left( j + \frac{\Phi}{\Phi_0} - \frac{\theta}{2\pi} \right) \right| \right\} \quad (6)$$

ZCNS 和 ACNS 在磁场中态密度近似计算公式<sup>[18]</sup>:

$$D(E) = \sum_j \frac{8}{\pi a \gamma} \frac{E}{\sqrt{E^2 - E_j^2}} \quad (7)$$

其中,

$$E_{ZCNS,j} = \frac{\sqrt{3}\pi\gamma}{n}(j - j_{ZCNS})$$

$$E_{ACNS,j} = \frac{\pi\gamma}{n}(j - j_{ACNS})$$

为了方便对比研究及讨论,在参考相关文献<sup>[8-9]</sup>的基础上,选取 ZCNS(15,0) 和 ACNS(12,12) 作为研究对象,其结构如图 1 所示。

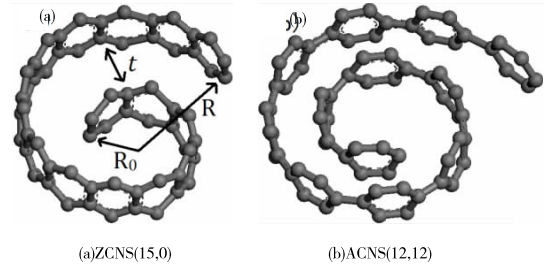


图 1 CNS 结构图

## 2 结果与讨论

图 2 是 ZCNS(15,0)、ACNS(12,12) 在  $\Phi/\Phi_0 = 0$  和  $\Phi/\Phi_0 = 0.8$  时的能带图。结果表明,当  $\Phi/\Phi_0 = 0$  时 ZCNS(15,0) 和 ACNS(12,12) 均为半导体,其能隙分别为 0.212 eV、0.120 eV,与 DFT 计算的 0.212 eV、0.190 eV<sup>[7,19]</sup> 基本一致,其偏差可能是忽略了卷曲效应引起的。当  $\Phi/\Phi_0 = 0.8$  时,ZCNS(15,0) LUMO 指数  $j = 10$  变为  $j = 9$  的子能带,ACNS(12,12) LUMO 指数  $j = 13$  变为  $j = 12$  的子能带,并且子能带都发生了明显移动,使 CNS 能隙发生了变化。这一变化规律与式(3)、式(4)的结论完全相同,当结构参数  $\theta$  和手性指数  $n$  确定后,LUMO 指数  $j$  就会随着  $\Phi$  以  $\Phi_0$  为周期发生改变,这表明磁场对调制 CNS 的电子结构有着重要的作用。

经计算可发现 ZCNS(15,0) 和 ACNS(12,12) 的能隙随着  $\Phi/\Phi_0$  的增大呈现周期性的变化,如图 3 所示。当  $\Phi/\Phi_0 = 0$  时,CNS 呈现碳纳米卷变化规律,在  $\theta = \pi$  时 ZCNS(15,0) 和 ACNS(12,12) 能隙最大,  $\theta = 2\pi$  时能隙最小,呈金属型。随着  $\Phi/\Phi_0$  的增大,CNS 的能隙出现了金属  $\rightarrow$  半导体的周期性反复转变,变化周期为  $\Phi_0$ ,其中 ZCNS(15,0) 能隙最小为  $2.220 \times 10^{-15}$  eV,最大为 0.878 eV,ACNS(12,12) 能隙最小为  $6.123 \times 10^{-16}$  eV,最大为 0.654 eV,该现象与碳纳米管在轴向磁场中能隙变化规

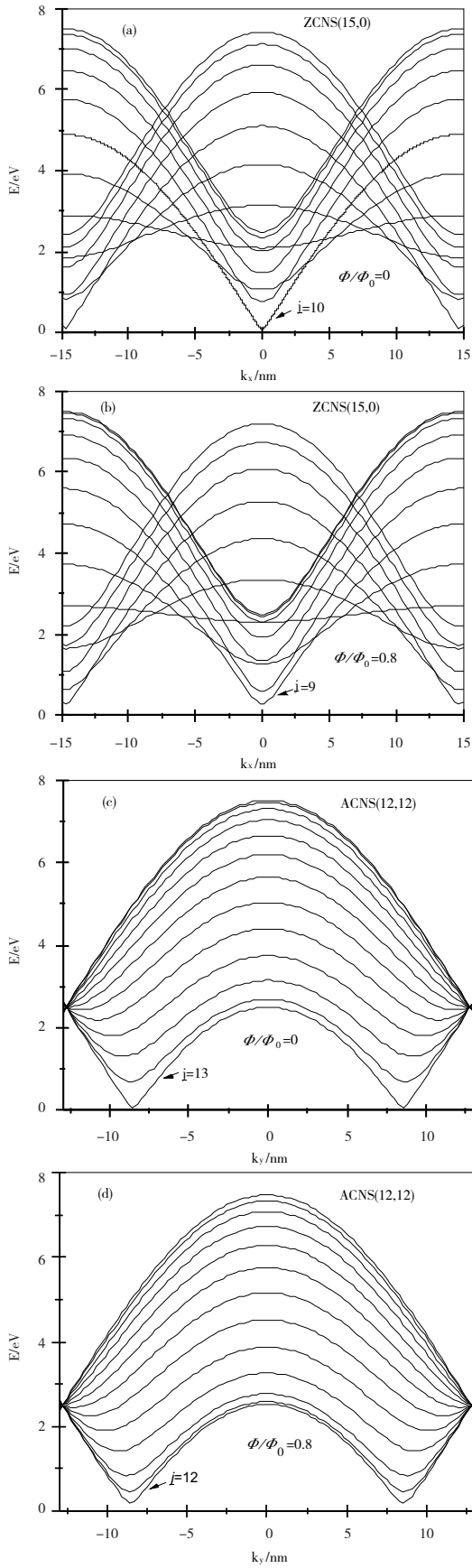


图 2 ZCNS (15,0)和 ACNS(12,12)的能带图

律相似,只是碳纳米管(12,12)的最大能隙为  $0.7 \text{ eV}^{[12]}$ 。这一结果表明,通过控制轴向磁场的大小,可将 CNS 调制成金属或不同带隙的半导体,该现象与式(5)、式(6)的规律相符。但是这种变化均在 CNS  $\theta = \pi$  时的最大能隙和  $\theta = 2\pi$  时的最小能隙<sup>[9]</sup>范围之内,轴向磁场的调控效果和结构参数  $\theta$  相同,并没有拓宽对应的能隙变化区间,只是提供了一种更方便操控的不同于通过结构参数  $\theta$  连续改变 CNS 能隙的方法。

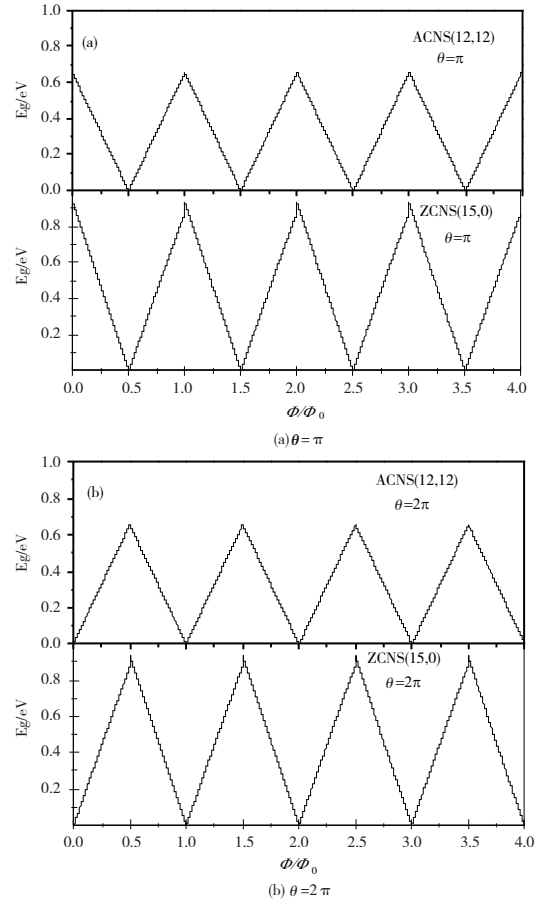


图 3  $E_g$  随  $\Phi/\Phi_0$  变化的规律

图 4 显示的是在  $\theta = \pi, \Phi/\Phi_0$  发生变化时 ACNS 及 ZCNS 的电子态密度 (Density of states, DOS) 图。由图 4 可知,在  $\Phi/\Phi_0 = 0.5$  时,ACNS(12,12) 及 ZCNS(15,0) 的 DOS 在 Fermi 能附近均不为 0,表现为金属性质,但其范·霍夫奇点 (vHs) 主峰间距比  $\Phi/\Phi_0 = 0.8, \Phi/\Phi_0 = 1$  时的间距还要大。随着  $\Phi/\Phi_0$  从 0.5 逐渐增大,ZCNS(15,0) 及 ACNS(12,12) 的 vHs 主峰间距逐渐增大,远离费米能,呈现半导体性质,这一现象和图 3  $E_g$  随  $\Phi/\Phi_0$  变化的规律相符。另外,在一个周期内,磁场对态密度的影响关于  $\Phi/\Phi_0 = 0.5$  对称,如  $\Phi/\Phi_0 = 0.2$  与  $\Phi/\Phi_0 = 0.8$  时

的 DOS 相同(因为图形重叠,  $\Phi/\Phi_0 = 0.2$  没有标注)。最后值得注意得是,外磁场中碳纳米管的 DOS 也具有类似的变化规律,而且相关研究<sup>[14]</sup>认为 vHs 会沿能量轴移动并反复地出现分裂-融合,是出现绝缘体-金属这一周期性相转变的真正原因。

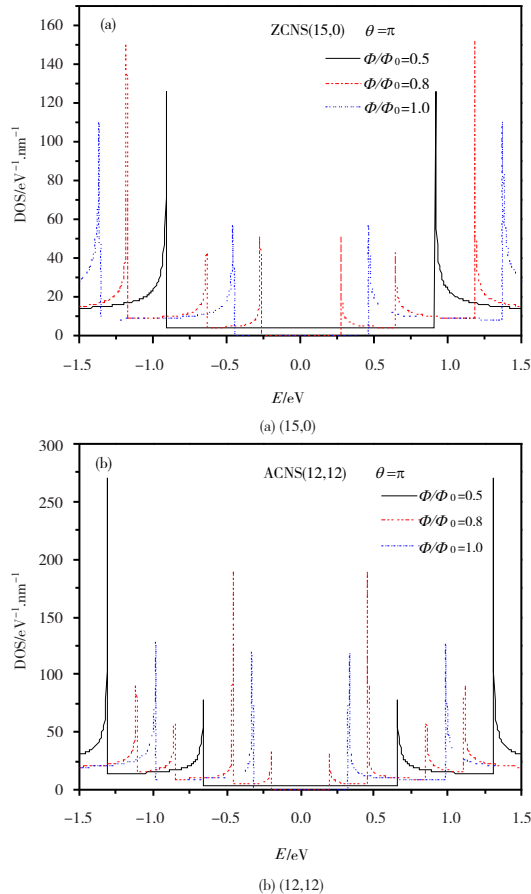


图4 DOS 随  $\Phi/\Phi_0$  的变化 ( $\theta = \pi$ )

### 3 结束语

通过考虑波矢量子化边界条件,使用紧束缚法构造了 CNS 结构模型,导出了相应的能量色散关系,研究了其在轴向磁场中的电子结构性质。结果表明 ZCNS(15,0) 和 ACNS(12,12) LUMO 指数  $j$  子能带在磁场作用下不仅会发生移动,而且取值也会随着  $\Phi$  以  $\Phi_0$  为周期发生改变;通过控制轴向磁场的大小,可将 CNS 调制成金属或不同带隙的半导体,但这种变化均在 CNS  $\theta = \pi$  时的最大能隙和  $\theta = 2\pi$  时的最小能隙范围之内,轴向磁场并没有拓宽 CNS 的能隙变化区间,其中 ZCNS(15,0) 能隙最大为 0.878 eV,而 ACNS(12,12) 能隙为 0.654 eV。

### 参考文献:

- [1] BACON R. Growth, structure, and properties of graphite whiskers [J]. *Journal of Applied Physics*, 1960, 31 (2): 283-290.
- [2] VICULIS L H, MACK J J, KANER R B. A chemical route to carbon nanoscrolls [J]. *Science*, 2003, 299 (5611): 1361.
- [3] PAN H, FENG Y P, LIN J Y. Ab initio study of electronic and optical properties of multiwall carbon nanotube structures made up of a single rolled-up graphite sheet [J]. *Physical Review B*, 2005, 72 (8): 085415.
- [4] THOMAS D D, SEAN P C, HANA D, et al. Evaluation of carbon nanoscroll materials for post-combustion CO<sub>2</sub> capture [J]. *Carbon*, 2016, 101: 218-225.
- [5] BRAGA S F, COLUCI V R, LEGOAS S B, et al. Structure and dynamics of carbon nanoscrolls [J]. *Nano Letters*, 2004, 4(5): 881-884.
- [6] LI T S, LIN M F, WU J Y. The effect of a transverse electric field on the electronic properties of an armchair carbon nanoscroll [J]. *Philosophical Magazine*, 2011, 91(11): 1557-1567.
- [7] CHEN Y, LU J, GAO Z X. Structural and electronic study of nanoscrolls rolled up by a single graphene sheet [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111 (4): 1625-1630.
- [8] HAMZAH M A, JOHARI Z, HAMID F K, et al. Geometry effect on graphene nanoscrolls band gap [J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2013, 10(3): 581-586.
- [9] 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(4): 847-851.
- [10] DONG H X, GONG B H, FANG D Q, et al. First-principles study of the atomic structure and edge state of zigzag carbon nanoscrolls [J]. *Modern Physics Letters B*, 2015, 29(20): 1550110.
- [11] CHANG C H, CARMINE O. Theoretical prediction of a giant anisotropic magnetoresistance in carbon nano-

- scrolls[J].Nano Letters,2017,17(5):3076-3080.
- [12] 刘红,印海建.外加轴向磁场下碳纳米管场效应晶体管的电学性质[J].物理学报,2009,58(5):3287-3292.
- [13] 郭连权,张平,冷利,等.外磁场中单壁碳纳米管 $\pi$ 电子能隙的理论计算[J].沈阳工业大学学报,2013,35(4):390-394.
- [14] 张助华,郭万林,郭宇锋.轴向磁场对碳纳米管电子性质的影响[J].物理学报,2006,55(12):6526-6531.
- [15] 杨云青,王蜀霞,胡慧君,等.磁场对单壁碳纳米管电子结构的影响[J].山西师范大学学报:自然科学版,2008,22(1):62-66.
- [16] ZHANG Z H,YANG Z Q,WANG X,et al.The electronic structure of a deformed chiral carbon nanotorus[J].Journal of Physics:Condensed Matter,2005,17(26):4111-4120.
- [17] LIU J J,ZHANG G,GU B L.Persistent currents in toroidal single-wall carbon nanotubes[J].Journal of Materials Science & Technology,1999,15(4):342-344.
- [18] SUPRIYO D.Quantum Transport:Atom to Transistor [M].Cambridge:Cambridge University Press,2005.
- [19] LAI L,LU J,WANG L,et al.Magnetism in carbon nanoscrolls:quasi-half-metals and half-metals in pristine hydrocarbons[J].Nano Research,2009,2(11):844-850.

## The Effect of an Axial Magnetic Field on Electronic Structure of Zigzag and Armchair Carbon Nanoscrolls

WANG Zhao

(Dehong Teachers' College, Luxi 678400, China)

**Abstract:** Carbon nanoscrolls as a new type of carbon-based nanomaterials, because its structure is not closed and the size of the inner diameter is easy to control, it has become one of today's research hotspots. Based on the tight-binding model of  $\pi$  electrons which is relevant to  $sp^2$  hybridization of graphene carbon atomic orbitals, the model of carbon nanoscrolls is constructed and has been used to study the energy band, energy gap, electron density subject to the influences of an axial magnetic field, considering  $k$  by periodic boundary condition and the influence of the axial magnetic field. The results show that the energy dispersion with a period  $\Phi_0$  is periodic function of the magnetic flux  $\Phi$ , and the lowest unoccupied molecular orbital also causes obvious movement, which leads to the continuous transformation of the metal-semiconductor, while the maximum energy gap of ZCNS (15,0) is 0.878 eV and ACNS (12,12) is 0.654 eV.

**Key words:** carbon nanoscrolls; tight-binding model; electronic structure; magnetic flux quantum