



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การอธิบายวัสดุเฉพาะทางขั้นสูงและคุณสมบัติของวัสดุเชิงอะตอม

โดย รศ. ดร.ศิริโชค จีงถาวรธน และคณะ

พฤษภาคม 2558

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การอธิบายวัสดุเฉพาะทางขั้นสูงและคุณสมบัติของวัสดุเชิงอะตอม
Atomistic description of advanced functional materials and its properties

คณะผู้วิจัยและสังกัด

รศ. ดร.ศิริโชค จิงถาวรณ

ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์

นางสาวยุวดี สุวรรณ

สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

และ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ชูกิจ ลิ้มปิฉ่างค์ ที่ให้คำปรึกษา และแนะนำข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการวิจัยนี้ด้วยดีเสมอมา และ ผศ. ดร.จิรโรจน์ ต.เทียนประเสริฐ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน ที่ให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์เกี่ยวกับการแก้สมการเชิงอนุพันธ์โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Mathematica เพื่อเปรียบเทียบผลกับงานวิจัยอื่น ๆ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2556

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: TRG5680092

ชื่อโครงการ: การอธิบายวัสดุเฉพาะทางขั้นสูงและคุณสมบัติของวัสดุเชิงอะตอม

ชื่อนักวิจัย: รศ. ดร.สิริโชค จิงถาวรณ สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

E-mail Address: sirichok@sut.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี 6 เดือน

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ โครงสร้าง และการผิดรูปของวัสดุเฉพาะทางขั้นสูงที่มีโครงสร้างแบบ 2 มิติ โดยวิธีเชิงคำนวณแบบเฟอร์สพรีนซิเพิล โดยทำการศึกษาพฤติกรรม การผิดรูปและการเปลี่ยนโครงสร้างของชั้นโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (graphene) และซิลิซีน (silicene) ภายใต้เงื่อนไขความเค้นต่าง ๆ (ในช่วง -0.2 ถึง 0.2) ซึ่งวัสดุทั้ง 3 ชนิด สามารถประยุกต์เป็นแผ่นเยื่อคัดกรองโมเลกุลขนาดต่าง ๆ ได้ โดยทฤษฎีฟังก์ชันัลของความหนาแน่นแบบเฟอร์สพรีนซิเพิล ผลการคำนวณให้ข้อมูลของการผ่อนคลายโครงสร้าง ภายใต้ความเค้นในแนวต่าง ๆ ซึ่งสามารถหาได้จากพื้นผิวของพลังงานความเค้น ทำให้ทราบคุณสมบัติเชิงกลของแผ่นเยื่อ เช่น อัตราส่วนปัวซอง ความทนแตกหัก และความยืดหยุ่นเชิงระนาบ ข้อมูลที่ได้สามารถเปรียบเทียบกับ การทดสอบแบบโดมความดัน (pressurized blister test) ทั้งนี้พฤติกรรมผิดรูปของแผ่นเยื่อสามารถอธิบายได้ โดยผลเฉลยของเฮงกี ผลเฉลยนี้ให้รูปแบบของแผ่นเยื่อภายใต้ความดันและให้ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความสูงของโดม ซึ่งสามารถประมาณค่าความเค้นของแผ่นเยื่อได้โดยตรงทำให้ทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับความเค้นที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณบนแผ่นเยื่อ ผลการคำนวณพบว่าวัสดุที่มีอัตราส่วนปัวซองและความยืดหยุ่นเชิงระนาบที่ต่างกันจะมีความเหมาะสมกับการใช้งานที่ความดันต่างกัน ที่ความเค้นระดับเดียวกันพบว่าแกรฟีน เหมาะกับการใช้งานที่ความดันสูงและซิลิซีนเหมาะกับการใช้งานที่ความดันต่ำ ผลลัพธ์ที่ได้จากการวิจัยนี้เป็นรากฐานสำคัญในการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันหรือความเค้นของแผ่นเยื่อกับคุณสมบัติการส่งผ่านของโมเลกุลและปริมาณต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในระบบจริงซึ่งมีส่วนสำคัญในการประยุกต์ด้านพลังงานทดแทนและวัสดุสำหรับกักเก็บไฮโดรเจน

คำหลัก: ผลเฉลยของเฮงกี แผ่นเยื่อ แกรฟีน ความเค้น ความดัน การคัดกรองแก๊ส

Abstract

Project Code: TRG5680092

Project Title: Atomistic description of advanced functional materials and its properties

Investigator: Assoc. Prof. Dr. Sirichok Jungthawan, School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology

E-mail Address: sirichok@sut.ac.th

Project Period: 2 Years 6 Months

The project aims to study the electronic properties, structural properties, and deformation behavior of two dimensional materials based on first-principles calculations. The structural deformation of single-layer boron nitride (BN), graphene, and silicene under different strain conditions (in the range of -0.2 to 0.2) have been investigated using first-principles density functional theory. The information of lateral relaxation under uniaxial strain can be extracted from the strain energy surface. The results provide key mechanical properties of the membranes such as Poisson's ratio, ultimate strength, and in-plane elastic stiffness. Under pressurized blister test, the deformation behavior of the membrane is describe by using Hencky's solution. This solution provides the membrane profile and the relationship between the pressure and the blister height that can directly estimate strain in the membrane. Materials with different Poisson's ratio and in-plane elastic stiffness are suitable for different pressure range. At the same strain, graphene is suitable for high pressure application whereas silicene is suitable for low pressure application. The relationship between pressure or strain and diffusion properties of various gas molecules is subjected for further study for renewable energy applications and hydrogen storage.

Keywords: Hencky's solution, membrane, graphene, strain, pressure, gas separation

สารบัญ

	หน้า
สารบัญตาราง.....	i
สารบัญภาพ	iii
คำอธิบายสัญลักษณ์.....	v
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	1
ขอบเขตของการวิจัย	1
วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	2
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย.....	5
ทฤษฎีและวิธีการคำนวณคุณสมบัติความยืดหยุ่นของแผ่นเยื่อ.....	5
ทฤษฎีและวิธีการคำนวณรูปแบบการผิดรูปของแผ่นเยื่อภายใต้ความดัน.....	7
การคำนวณความเค้นที่เกิดขึ้นที่แต่ละตำแหน่งของแผ่นเยื่อภายใต้ความดัน	8
บทที่ 3 ผลการคำนวณ.....	9
ผลการคำนวณคุณสมบัติความยืดหยุ่นของ ชั้นโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรไฟน์ (C) และซิลิซีน (Si)	9
ลักษณะการผิดรูปของ ชั้นโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรไฟน์ (C) และซิลิซีน (Si) ภายใต้ความดัน.....	11
ความเครียดที่เกิดขึ้นใน ชั้นโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรไฟน์ (C) และซิลิซีน (Si) ภายใต้ความดัน.....	13
ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดัน ของแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรไฟน์ (C) และซิลิซีน (Si).	15
บทที่ 4 บทสรุป.....	19
สรุปผลการวิจัย	19
บรรณานุกรม	21
ผลลัพธ์จากโครงการวิจัย	23
ภาคผนวก.....	25
ภาคผนวก ก.....	27
ภาคผนวก ข.....	31
ภาคผนวกอื่น ๆ.....	33

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1	9
แสดงค่าคงตัวของโครงผลึก อัตราส่วนปัวซอง และความยืดหยุ่นเชิงระนาบสำหรับแกรไฟน์ โบรอนไนไตรด์ และ ซิลิซีน	

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1.....	3
แสดงการผิดรูปของโครงสร้างแผ่นเยื่อสองมิติภายใต้ความดันที่แตกต่างกันระหว่างด้าน	
รูปที่ 2.1.....	5
แสดงโครงสร้างผลึกและเซลล์หน่วยของระบบผลึกแบบหกเหลี่ยม	
รูปที่ 2.2.....	6
ตัวอย่างกราฟพื้นผิวของพลังงานความเค้น โดยค่าของพลังงานมีหน่วยเป็น eV	
รูปที่ 3.1.....	10
พื้นผิวของพลังงานความเค้นของ (a) แกร์ฟีน (b) โบรอนไนไตรด์ และ (c) ซิลิซีน	
รูปที่ 3.2.....	11
รูปแบบโครงสร้างของ (a) ซิลิซีนปกติ (b) โครงสร้างที่ให้ความเค้นดึงตามแกนเดียว ε_x หรือ ε_y มีค่าประมาณ 0.15 (c) โครงสร้างที่ให้ความเค้นอัดในช่วงที่ ε_x และ ε_y มีค่าน้อยกว่า -0.15	
รูปที่ 3.3.....	12
แสดงลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อแกร์ฟีน $\nu = 0.19$ ที่ค่า q ต่าง ๆ และรูปแบบของแผ่นเยื่อที่ค่า $q = 0.10$	
รูปที่ 3.4.....	12
แสดงลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อที่มีค่าอัตราส่วนปัวซอง $\nu = 0.19$ 0.22 และ 0.30 ที่ค่า $q = 0.01$ และ 0.10	
รูปที่ 3.5.....	13
แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง N/Eh และค่า ρ ของแผ่นเยื่อแกร์ฟีน $\nu = 0.19$ ที่ค่า q ต่าง ๆ	
รูปที่ 3.6.....	14
แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง N/Eh และค่า ρ ของแผ่นเยื่อที่มีค่าอัตราส่วนปัวซอง $\nu = 0.19$ 0.22 และ 0.30 ที่ค่า $q = 0.01$ และ 0.10	
รูปที่ 3.7.....	15
แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดันที่กระทำกับแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ (BN) แกร์ฟีน (C) และซิลิซีน (Si) ที่มีช่องเปิดเป็นวงกลมรัศมีขนาด $1 \mu\text{m}$	

รูปที่ 3.8.....	16
แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดันที่กระทำกับแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ (BN)	
แกรไฟน์ (C) และซิลิซีน (Si) ที่มีช่องเปิดเป็นวงกลมรัศมีขนาด $2\ \mu\text{m}$	
รูปที่ 3.9.....	16
แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดันที่กระทำกับแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ (BN)	
แกรไฟน์ (C) และซิลิซีน (Si) ที่มีช่องเปิดเป็นวงกลมรัศมีขนาด $4\ \mu\text{m}$	
รูปที่ 3.10.....	17
แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดันที่กระทำกับแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ (BN)	
แกรไฟน์ (C) และซิลิซีน (Si) ที่มีช่องเปิดเป็นวงกลมรัศมีขนาด $10\ \mu\text{m}$	

คำอธิบายสัญลักษณ์

BN	โบรอนไนไตรด์
C	แกรไฟน์
Si	ซิลิซีน
ε	ความเค้นตามแกนเดียว
E_S	พลังงานความเค้น
ν	อัตราส่วนปัวซอง
Eh	ความยืดหยุ่นเชิงระนาบ
p	ความดัน
a	รัศมีของแผ่นเยื่อ
E	มอดุลัสของสภาพยืดหยุ่น
h	ความหนาของแผ่นเยื่อ
$\rho = r/a$	พิกัดในแนวรัศมีที่ไม่มีหน่วย
$W = z/a$	ความสูงของแผ่นเยื่อในแนวตั้งที่ไม่มีหน่วย
$q = pa/Eh$	ภาระต่อแผ่นเยื่อ
$N(\rho) \equiv N$	ความเครียดที่ไม่มีหน่วย

บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

นับตั้งแต่มีการสังเคราะห์แกรฟีน [1-5] ซึ่งเป็นวัสดุที่บางเพียงหนึ่งชั้นของอะตอมคาร์บอน ทำให้เกิดกระบวนการวิจัยอย่างกว้างขวางในการศึกษาคุณสมบัติที่แปลกใหม่ของวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนแบบสองมิติ [6] ระบบโครงสร้างที่มีการจำกัดมิติมีผลกระทบอย่างมากในการลดขนาดของวัสดุ อุปกรณ์ที่ใช้งานในเชิงเทคโนโลยีด้านต่าง ๆ ในปัจจุบัน ได้แก่ ด้านการพัฒนำวัสดุเฉพาะทางขั้นสูง และ เทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับพลังงานทดแทน การสร้างความเข้าใจพื้นฐานจากความรู้ในระดับอะตอมเชิงทฤษฎีจึงมีบทบาทสำคัญในการพัฒนาคุณสมบัติที่สำคัญต่าง ๆ เพื่อการประยุกต์ใช้งาน งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษาคุณสมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุสองมิติโดยระเบียบวิธีเชิงทฤษฎีคำนวณ โดยศึกษาความเหมาะสมของโครงสร้างสองมิติและการปรับเปลี่ยนโครงสร้างเพื่อใช้ในวัสดุจริง ทั้งนี้การประยุกต์ใช้คุณสมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุสองมิติคือการนำไปใช้เป็นเยื่อคัดกรองโมเลกุลในระบบกักเก็บไฮโดรเจนระบบคัดกรองโมเลกุล โดยมีการให้ความดันของแก๊สระหว่างสองด้านของแผ่นเยื่อเพื่อทำให้เกิดความดันโดยแผ่นเยื่อสองมิติทั่วไปจะสามารถคัดกรองโมเลกุลไฮโดรเจนจากแก๊สอื่นในบรรยากาศได้ [7, 8] อัตราการส่งผ่านจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อให้ความดันมากขึ้นเนื่องจากความดันที่มากขึ้นทำให้แผ่นเยื่อมีการขยายตัวออก การพัฒนาทฤษฎีต้นแบบเพื่อสร้างความเข้าใจเกี่ยวกับลักษณะการผิดรูปของโครงสร้างภายใต้ความดัน จึงช่วยให้ทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาณอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติการส่งผ่านโมเลกุลได้ชัดเจนยิ่งขึ้นและเป็นข้อมูลสำคัญสำหรับการทดลอง

ทฤษฎีพื้นฐานของการผิดรูปภายใต้ความดันดังกล่าวจะช่วยให้เกิดความรู้ ความเข้าใจเกี่ยวกับปัจจัยและผลกระทบที่มีต่อวัสดุ เป็นรากฐานสำคัญในการออกแบบวัสดุเพื่อกำหนดหน้าที่การใช้งานในสภาวะต่าง ๆ การเข้าใจถึงคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุเมื่อมีปัจจัยภายนอกมากระทำต่อระบบ เช่น ความเค้น ความเครียด ความดัน มีผลต่อการผิดรูปของโครงสร้าง ความสัมพันธ์ของคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุที่เกิดจากปัจจัยภายนอกจึงเป็นข้อมูลสำคัญเพื่อสร้างพื้นฐานในการศึกษาวัสดุสองมิติเพื่อใช้เป็นเยื่อคัดกรองโมเลกุลต่าง ๆ ต่อไป

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- ศึกษาความสัมพันธ์ของคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุที่เกิดจากปัจจัยภายนอก เช่น ความเค้น ความเครียด ความดัน ที่มีผลต่อการผิดรูปของโครงสร้างผลึก
- ศึกษาลักษณะการผิดรูปของโครงผลึกที่เกิดจากปัจจัยเชิงกลภายนอกในโครงสร้างระดับนาโนเชิงทฤษฎี
- หาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงของโครงผลึกกับเงื่อนไขและปัจจัยที่ทำให้เกิดการผิดรูป
- สร้างต้นแบบเชิงทฤษฎี และแบบแผนการวิเคราะห์เพื่อใช้ศึกษาในสารที่มีโครงสร้างอื่น ๆ เพื่อพัฒนาสมบัติของวัสดุจริง

ขอบเขตของการวิจัย

โครงการนี้เน้นศึกษาวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนและโครงสร้างหรือระบบอื่นที่มีความน่าสนใจ โดยศึกษาคุณสมบัติเชิงกลที่เกี่ยวข้องกับการผิดรูปของโครงสร้างเนื่องจากความเค้น และความดันจากภายนอก ซึ่งสามารถ

จำลองและเปรียบเทียบกับปริมาณที่วัดได้จากการทดลอง สารตัวอย่างที่จะทำการศึกษาได้แก่ ชั้นโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (C) และซิลิซีน (Si)

วิธีดำเนินการวิจัย

การศึกษาสมบัติเชิงกลในโครงสร้างผลึก เริ่มจากการศึกษาโครงสร้างปกติของโครงสร้างผลึกที่อยู่ในสถานะพื้น ขั้นถัดไปคือการศึกษาลักษณะการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งอะตอมแต่ละตัวในโครงสร้างผลึกเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงรูปทรงของโครงสร้างผลึกเพื่อจำลองความเค้นในทิศทางต่าง ๆ โดยทำการคำนวณพลังงานของระบบที่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเทียบกับโครงสร้างที่อยู่ในสถานะพื้น ข้อมูลที่ได้จะให้ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานของระบบที่เปลี่ยนแปลงเนื่องจากความเค้นรูปแบบต่าง ๆ เมื่อทราบถึงการตอบสนองต่อความเค้นที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึก ว่าอะตอมแต่ละตัวมีการเคลื่อนที่ในลักษณะใดได้บ้าง พลังงานของระบบเป็นอย่างไร สามารถแปรผลเพื่อวิเคราะห์เป็นคุณสมบัติความยืดหยุ่นของวัสดุได้ สามารถคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับการผิดรูปของโครงสร้างผลึกที่เปลี่ยนไป เข้าใจพฤติกรรมการผิดรูปของวัสดุ ข้อมูลของการผ่อนคลายโครงสร้างภายใต้ความเค้นในแนวต่าง ๆ สามารถหาได้จากพื้นผิวของพลังงานความเค้น ผลลัพธ์ที่ได้ทำให้ทราบคุณสมบัติเชิงกลของแผ่นเยื่อ เช่น อัตราส่วนปัวซอง ความทนแตกหัก และ ความยืดหยุ่นเชิงระนาบ ข้อมูลที่ได้สามารถเปรียบเทียบได้กับการทดสอบแบบโดมความดัน [9] ขั้นตอนการคำนวณสรุปได้ ดังนี้

ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลของความหนาแน่น (density functional theory) เพื่อแก้ปัญหาเชิงควอนตัมในวัสดุจริง และพัฒนาระเบียบวิธีที่เหมาะสมเพื่อใช้คำนวณการผิดรูปของวัสดุ

เขียนคำสั่งหรือโปรแกรมเพื่อทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกต่อความเค้นที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึก วิเคราะห์รูปแบบการเคลื่อนตัวของแต่ละอะตอมในผลึกในขนาดเซลล์หน่วยที่กำหนด

ทำการคำนวณพลังงานของระบบ และคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ผลเชิงลึก

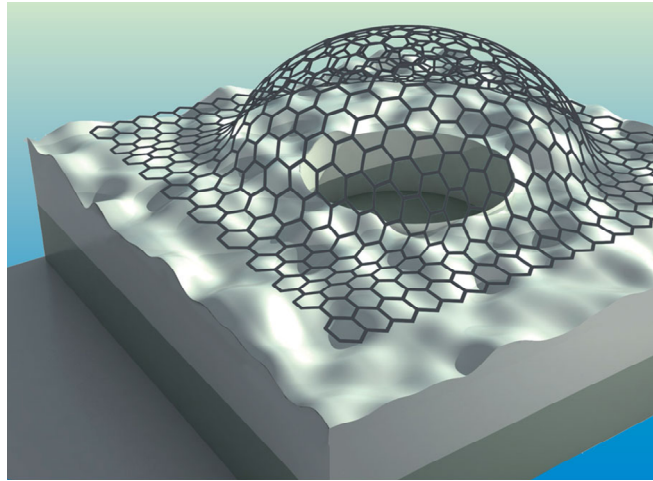
วิเคราะห์ปัจจัยที่มีผลต่อการผิดรูป เช่น อัตราส่วนปัวซอง ความยืดหยุ่นเชิงระนาบ พันธะที่ยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมในผลึก เพื่อไปใช้เปรียบเทียบกับสารที่มีโครงสร้างเดียวกันแต่ต่างชนิดกัน

จำลองคุณสมบัติของวัสดุเพื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลอง จากแบบแผนต้นแบบ สามารถศึกษาในเชิงลึกเกี่ยวกับการเชื่อมโยงระหว่างคุณสมบัติของสารกับรูปแบบของโครงสร้างผลึก เงื่อนไขต่าง ๆ ซึ่งสามารถขยายผลไปสู่การศึกษาในสารอื่นได้

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

การศึกษาเชิงทฤษฎีในวัสดุนาโนยุคใหม่ในประเทศไทย โครงการนี้จึงมุ่งเน้นการพัฒนาบุคลากรและนักศึกษาให้มีความเชี่ยวชาญ ศักยภาพและความรู้เพื่อการวิจัยที่เกี่ยวข้อง และสร้างองค์ความรู้ใหม่เพื่อเสริมศักยภาพในการวิจัยของประเทศ นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาอย่างน้อย 1 คนจะได้เข้าร่วมวิจัยและได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากโครงการนี้ เป็นการพัฒนาการศึกษาในระดับบัณฑิตศึกษาในด้านวิทยาศาสตร์ซึ่งเป็นสาขาวิชาขาดแคลน ข้อสำคัญของการศึกษาเชิงทฤษฎีคือลดการสิ้นเปลืองทรัพยากร ผลการวิจัยสามารถใช้เป็นแนวทางให้กับนักทดลองในการสังเคราะห์สารได้ เครื่องมือสำคัญที่ใช้ในการคำนวณคือคอมพิวเตอร์ซึ่งมีศักยภาพทัดเทียมกับต่างประเทศ ทำให้นักวิจัยไทยสามารถแข่งขันกับนานาชาติได้ การพัฒนาบุคลากรด้านการคำนวณในวัสดุจะช่วยให้การพัฒนาประเทศเป็นไปอย่างก้าวกระโดด

องค์ความรู้ที่ได้สามารถใช้ร่วมมือกับภาคการผลิตเพื่อสร้างมูลค่าเพิ่มในวัสดุสำหรับการใช้งานระดับนาโนชั้นสูง ซึ่งมีส่วนช่วยพัฒนาเทคโนโลยีการประยุกต์ใช้แผ่นเยื่อระดับนาโน กระบวนการในการผลิตเชิงพาณิชย์และเพิ่มประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ในภาคการผลิต



รูปที่ 1.1 แสดงการบิดรูปของโครงสร้างแผ่นเยื่อสองมิติภายใต้ความดันที่แตกต่างกันระหว่างด้าน [9]

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

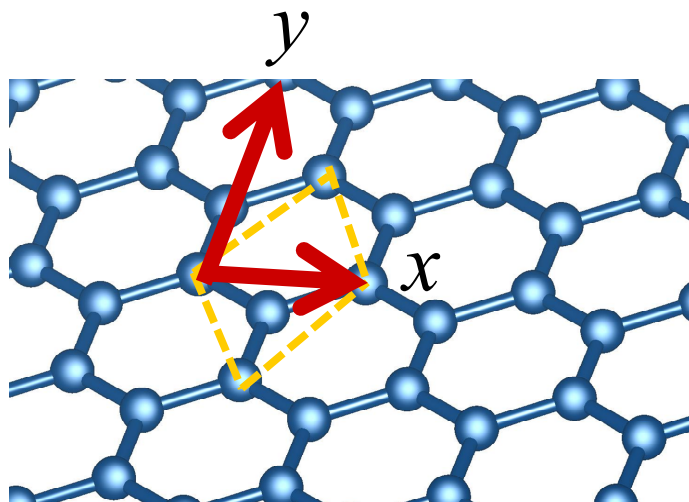
ทฤษฎีและวิธีการคำนวณคุณสมบัติความยืดหยุ่นของแผ่นเยื่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเพื่อทำความเข้าใจและสร้างระเบียบวิธีที่ใช้อธิบายพฤติกรรมการผิดรูปของวัสดุโครงสร้างแบบ 2 มิติ โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกของชั้นโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (C) และซิลิคอน (Si) ภายใต้เงื่อนไขความเค้นตามแกนเดียว (uniaxial strain) ε ค่าต่าง ๆ (ในช่วง -0.2 ถึง 0.2) โดยนิยามของความเค้นเป็นดังนี้

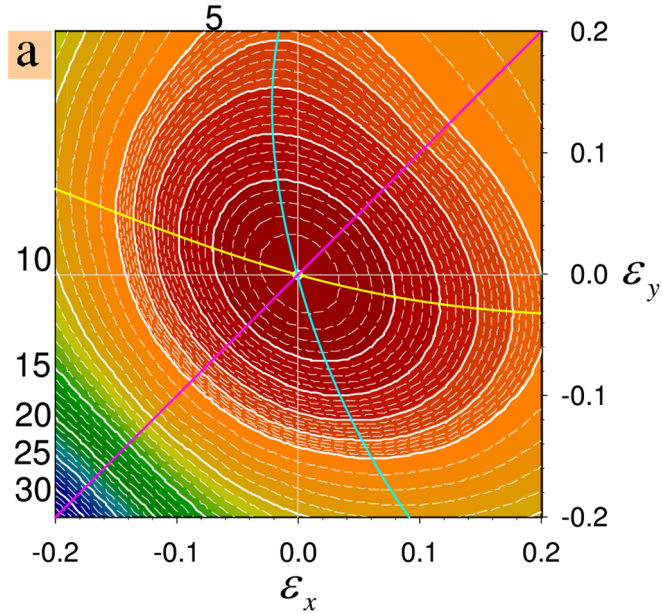
$$\varepsilon_i = \frac{\Delta L_i}{L_i} = \frac{l_i - L_i}{L_i} \quad (1.1)$$

โดยที่ $i = x, y$ แทนแกน x และ y ในระบบพิกัดฉาก l_i คือ ความยาวของระบบที่ถูกยืดออกหรืออัดเข้า L_i คือ ความยาวตั้งต้นของระบบ โดยโครงสร้างผลึกและเซลล์หน่วยของ BN, C, และ Si แสดงดังรูปที่ 2.1

การคำนวณคุณสมบัติเชิงกลทำโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลของความหนาแน่น (density functional theory) ทำการคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเพิล (first principles calculations) ด้วยโปรแกรม VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [10, 11, 12] ซึ่งให้ข้อมูลของการผ่อนคลายโครงสร้างและตำแหน่งอะตอมและพลังงานของระบบ เมื่อกำหนดความเค้นในแนวต่าง ๆ แล้วนำข้อมูลที่ได้อาวิเคราะห์ด้วยกราฟ 2 มิติ หาความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นในแนวแกน x และ y กับพลังงานของระบบ E_S จะได้กราฟแสดงพื้นผิวของพลังงานความเค้น (strain energy surface) ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างผลึกและเซลล์หน่วยของระบบผลึกแบบหกเหลี่ยม



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างกราฟพื้นผิวของพลังงานความเค้น [13] โดยค่าของพลังงานมีหน่วยเป็น eV

จากกราฟแสดงพื้นผิวของพลังงานความเค้นจะทราบถึงการผ่อนคลายของโครงสร้างเมื่อได้รับความเค้นตามแกนเดียว คือเมื่อโครงสร้างได้รับความเค้นตามแกน x หรือ y จะมีการผ่อนคลายของโครงสร้างตามแกน y หรือ x ดังแสดงโดยเส้นกราฟบนพื้นผิวของพลังงานความเค้นในรูปที่ 2.2 โดยวัสดุแต่ละชนิดจะมีรูปแบบและลักษณะของการผ่อนคลายโครงสร้างที่แตกต่างกันออกไป ความสัมพันธ์ระหว่าง ε_x และ ε_y ที่ได้จะสามารถคำนวณเป็นอัตราส่วนปัวซองเมื่อให้ความเค้นตามแกน x (ν_x) หรือแกน y (ν_y) ได้ดังนี้

$$\nu_x = -\frac{d\varepsilon_y}{d\varepsilon_x} \text{ และ } \nu_y = -\frac{d\varepsilon_x}{d\varepsilon_y} \quad (1.2)$$

สามารถหาค่าอัตราส่วนปัวซองเฉลี่ยเชิงเรขาคณิตได้เป็น

$$\nu = \sqrt{\nu_x \nu_y} \quad (1.3)$$

และสามารถคำนวณความยืดหยุ่นเชิงระนาบ [14] ได้โดยการประมาณพื้นผิวของพลังงานความเค้นด้วยความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นในแนวแกน x และ y กับพลังงานของระบบ E_S [14] ดังนี้

$$E_S = a_1 \varepsilon_x^2 + a_2 \varepsilon_y^2 + a_3 \varepsilon_x \varepsilon_y \quad (1.4)$$

โดย $a_1 = a_2$ และ a_3 เป็นตัวปรับค่า และสามารถคำนวณความยืดหยุ่นเชิงระนาบ Eh ได้จาก [14]

$$Eh = \left(2a_1 - \frac{a_3^2}{2a_1} \right) / A_0 \quad (1.5)$$

ผลลัพธ์ที่ได้จากการคำนวณข้างต้นทำให้ทราบคุณสมบัติเชิงกลของแผ่นเยื่อ ได้แก่ อัตราส่วนปัวซอง และความยืดหยุ่นเชิงระนาบ ข้อมูลที่ได้สามารถนำไปใช้คำนวณเพื่อวิเคราะห์การผิดรูปของแผ่นเยื่อเมื่อให้ความดันที่แตกต่างกันระหว่างด้านทั้งสองของแผ่นเยื่อภายใต้การทดสอบแบบโดมความดัน โดยช่องเปิดมีลักษณะเป็นวงกลม จึงสามารถศึกษาการผิดรูปของแผ่นเยื่อโดยพิจารณาว่าเป็นแผ่นเยื่อวงกลมที่ขอบยึดติดกับช่องเปิดวงกลม สามารถเปรียบเทียบผลการคำนวณได้กับการทดสอบแบบโดมความดันซึ่งเป็นการให้ความดันที่แตกต่างกันระหว่างด้านทั้ง

สองของแผ่นเยื่อวงกลม ทำให้แผ่นเยื่อวงกลมเกิดการเปลี่ยนรูปร่างจากระนาบวงกลมเป็นรูปโดม พฤติกรรมการผิดรูปของแผ่นเยื่ออธิบายได้โดยผลเฉลยของเฮงกี ผลเฉลยนี้ให้รูปแบบของแผ่นเยื่อภายใต้ความดันและให้ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความสูงของโดม ซึ่งสามารถประมาณค่าความเค้นของแผ่นเยื่อได้โดยตรง รวมทั้งพลังงานการยืดหดระหว่างแผ่นเยื่อกับชั้นสเตรตในการวัดจริง

ทฤษฎีและวิธีการคำนวณรูปแบบการผิดรูปของแผ่นเยื่อภายใต้ความดัน

ลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อวงกลมภายใต้ความดันที่ต่างกันระหว่างด้านทั้งสองอธิบายได้จากผลเฉลยของเฮงกี (Hencky's solution) [15] โดย Fichter [16] เสนอรูปแบบของสมการเชิงอนุพันธ์ที่อธิบายโครงสร้างกรณีที่แผ่นเยื่อได้รับความดันที่สม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น ตำแหน่งของแต่ละจุดบนแผ่นเยื่ออธิบายโดยตัวแปรไรต์มี มุม และความสูง (r, θ, z) ตามลำดับ ชุดตัวแปรที่เป็นภาระต่อแผ่นเยื่อประกอบด้วย ความดัน p ไรต์มีของแผ่นเยื่อ a โมดูลัสของสภาพยืดหยุ่น E และความหนาของแผ่นเยื่อ h ทั้งนี้ผลคูณระหว่าง Eh คือความยืดหยุ่นเชิงระนาบ [14, 17] เพื่อความสะดวกในการแก้สมการเพื่อหาผลเฉลยนั้น จะกำหนดตัวแปรที่ไม่มีหน่วย โดยให้ระยะต่าง ๆ เป็นระยะที่เทียบกับไรต์มีของแผ่นเยื่อ กำหนดให้พิกัดในแนวไรต์มีเป็น $\rho = r/a$ และความสูงของแผ่นเยื่อในแนวตั้ง $W = z/a$ และ ตัวแปรที่เป็นภาระต่อแผ่นเยื่อเป็น $q = pa/Eh$

ระบบแผ่นเยื่อวงกลมภายใต้ความดันสามารถอธิบายด้วยตัวแปรความเครียดที่ไม่มีหน่วย $N(\rho) \equiv N$ ตัวแปรที่เป็นภาระต่อแผ่นเยื่อเป็น q และอัตราส่วนปัวซอง ν ของแผ่นเยื่อ ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการหลัก [16] ที่อธิบายปัญหาได้ ดังนี้

$$N^2 \left(\rho^2 \frac{d^2 N}{d\rho^2} + 3\rho \frac{dN}{d\rho} \right) - \frac{\rho^3}{2} \frac{dN}{d\rho} + \frac{(3+\nu)}{2} \rho^2 N + \frac{\rho^2}{8q} = 0 \quad (1.6)$$

โดยสมการข้างต้นต้องสอดคล้องกับสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของแผ่นเยื่อในแนวตั้งกับตัวแปรความเครียด ดังนี้

$$\frac{dW}{d\rho} = -\frac{\rho}{2N} \quad (1.7)$$

และเงื่อนไขขอบของความชันของแผ่นเยื่อที่ตำแหน่งไรต์มี $\rho = 1$

$$\left[\frac{dW}{d\rho} \right]_{\rho=1} = \frac{d}{d\rho}(\rho N) - \nu N \quad (1.8)$$

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาขั้นตอนเพื่อแก้ปัญหาและหาผลเฉลยของเฮงกีภายใต้ความดันสม่ำเสมอทั้งแผ่นเยื่อภายใต้ค่าของ q และ ν ที่กำหนด โดยวิธีเชิงตัวเลขแบบผลต่างอันดับหนึ่ง

1) เริ่มจากการเดาค่าของตัวแปรความเครียดที่ตำแหน่งไรต์มี $\rho = 1$ (ค่าของ $N(\rho = 1)$) และที่ตำแหน่งไรต์มีอื่น ๆ สำหรับทุกค่า ρ ที่ทำการคำนวณด้วยวิธีผลต่างอันดับ

2) แก้สมการที่ (1.6) ด้วยวิธีทำซ้ำ เพื่อหาค่า N ที่ดีขึ้นเรื่อยๆ จนผลเฉลยที่ได้ลู่เข้าถึงความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับที่กำหนด โดยงานวิจัยนี้ใช้ความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับระดับ 10^{-8}

3) เมื่อได้ค่า N สำหรับทุกค่า ρ แล้วจะสามารถแก้สมการที่ (1.7) เพื่อหาค่า $W(\rho) \equiv W$ ที่ทุกค่า ρ ได้

4) ใช้เงื่อนไขขอบ ในสมการที่ (1.8) เพื่อหาค่า $N(\rho = 1)$ ที่ดีขึ้นโดยวิธีผลต่างอันดับ

5) ทำขั้นตอนที่ 2) ถึง 4) ไปเรื่อย ๆ จนกว่าค่าของ $N(\rho = 1)$ จะลู่เข้าถึงความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับที่กำหนด โดยงานวิจัยนี้ใช้ความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับระดับ 10^{-8}

ขั้นตอนการหาผลเฉลยของเฮงก็ภายใต้ความดันสม่ำเสมอทั้งแผ่นเยื่อนี้ได้เขียนเป็นชุดคำสั่งไพธอนสคริปต์ (Python script) ในภาคผนวก ก

การคำนวณความเค้นที่เกิดขึ้นที่แต่ละตำแหน่งของแผ่นเยื่อภายใต้ความดัน

จากค่าของ N และ W จะคำนวณความเค้นที่เกิดขึ้นในแนวรัศมี $\varepsilon_r(\rho) \equiv \varepsilon_r$ และแนวที่ตั้งฉากกับรัศมี $\varepsilon_\theta(\rho) \equiv \varepsilon_\theta$ ได้จาก

$$\varepsilon_r = qN + \nu \left[q\rho \frac{dW}{d\rho} - q \frac{d}{d\rho}(\rho N) \right] \quad (1.9)$$

และ

$$\varepsilon_\theta = q \frac{d}{d\rho}(\rho N) - q\rho \frac{dW}{d\rho} - \nu qN \quad (1.10)$$

ตามลำดับ โดยสามารถคำนวณค่าเฉลี่ยของความเค้น ε ที่เกิดขึ้นทั่วทั้งแผ่นเยื่อจากค่า q และ ν ที่กำหนดได้จาก

$$\varepsilon \equiv \langle \varepsilon_{\text{avg}}(\rho) \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{\rho=0}^1 2\pi\rho \varepsilon_{\text{avg}}(\rho) d\rho \quad (1.11)$$

เมื่อ $\varepsilon_{\text{avg}}(\rho) = \sqrt{\varepsilon_r \varepsilon_\theta}$ เป็นค่าเฉลี่ยเชิงเรขาคณิตของความเค้นในทั้งสองทิศทาง ทั้งนี้ขั้นตอนการคำนวณค่าเฉลี่ยของความเค้นนี้ได้เขียนเป็นชุดคำสั่งไพธอนสคริปต์ (Python script) ในภาคผนวก ข

ในการทดลองสามารถใช้ขั้นตอนข้างต้นเพื่อคำนวณความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและภาระที่เกิดขึ้นบนแผ่นเยื่อได้เช่นกัน ถ้าทราบค่าที่เป็นคุณลักษณะของแผ่นเยื่อ ได้แก่ ความยืดหยุ่นเชิงระนาบ และอัตราส่วนปัวซอง ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและภาระที่เกิดขึ้นบนแผ่นเยื่อที่ได้จากการคำนวณจึงสามารถเปรียบเทียบควบคู่ไปกับการทดลอง

บทที่ 3

ผลการคำนวณ

ผลการคำนวณคุณสมบัติความยืดหยุ่นของ ชั้นโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรไฟน์ (C) และซิลิซีน (Si)

จากการคำนวณจะทราบถึงค่าคงตัวของโครงผลึกของแผ่นเยื่อที่ยังไม่มีความเค้น ดังแสดงในตารางที่ 3.1 และเมื่อให้ความเค้นตามแกนเดียวค่าต่าง ๆ แล้วคำนวณพลังงานที่เปลี่ยนไปของระบบจะได้ผลเป็นกราฟแสดงพื้นผิวของพลังงานความเค้น ที่ทำให้ทราบถึงการผ่อนคลายของโครงสร้างของวัสดุทั้งสามชนิดเมื่อได้รับความเค้นตามแกนเดียว คือเมื่อโครงสร้างได้รับความเค้นตามแกน x หรือ y จะมีการผ่อนคลายของโครงสร้างตามแกน y หรือ x ดังแสดงโดยเส้นกราฟบนพื้นผิวของพลังงานความเค้นในรูปที่ 3.1 สำหรับวัสดุทั้งสามชนิด ความสัมพันธ์ระหว่าง ε_x และ ε_y ที่ได้จะสามารถคำนวณเป็นอัตราส่วนปัวซองเมื่อให้ความเค้นตามแกน x (ν_x) หรือแกน y (ν_y) ได้ อีกทั้งรูปแบบของการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของพลังงานความเค้นในบริเวณที่ความเค้นไม่มากนักจะสามารถประมาณค่าความยืดหยุ่นเชิงระนาบได้ ผลการคำนวณที่ได้สรุปในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงค่าคงตัวของโครงผลึก อัตราส่วนปัวซอง และความยืดหยุ่นเชิงระนาบสำหรับแกรไฟน์ โบรอนไนไตรด์ และ ซิลิซีน

	แกรไฟน์	โบรอนไนไตรด์	ซิลิซีน
ค่าคงตัวของโครงผลึก (Å)	2.4685	2.5127	3.8679
ระยะเลื่อมจากระนาบ (Å)	0	0	0.4471
อัตราส่วนปัวซอง	0.19 (0.16 ^a)	0.22	0.30
ความยืดหยุ่นเชิงระนาบ (N/m)	330 (335 ^b , 340 ^c)	280 (267 ^d)	60 (62 ^d)

a) [18]

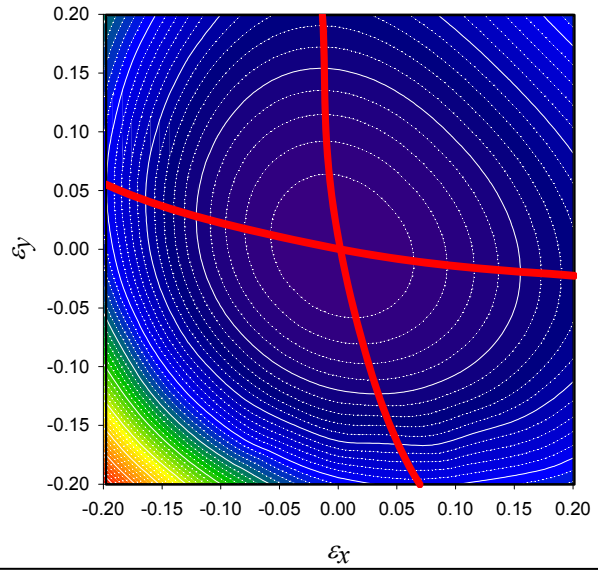
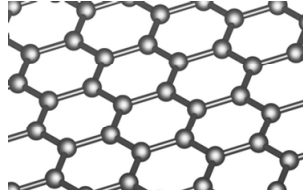
b) [14]

c) [17]

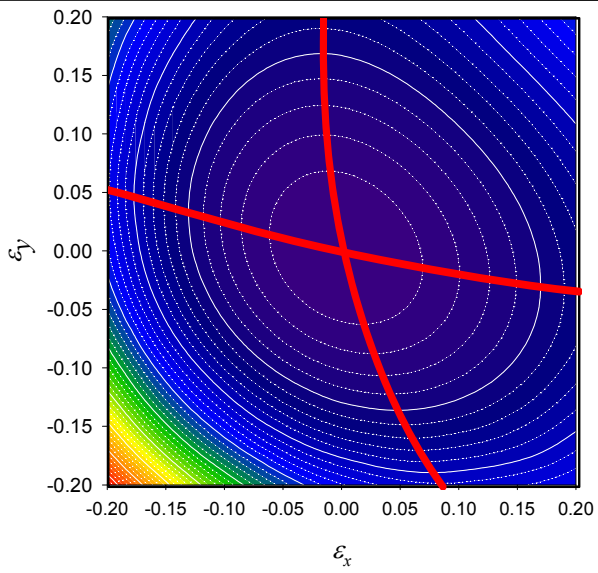
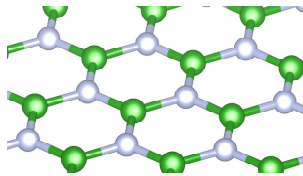
d) [19]

จากผลการคำนวณพบว่าแกรไฟน์เป็นวัสดุที่ผิดปกติเนื่องจากมีความแข็งแรงเชิงโครงสร้างมาก จะเห็นได้จากค่าความยืดหยุ่นเชิงระนาบที่สูงและค่าอัตราส่วนปัวซองที่น้อย ในทางกลับกันซิลิซีนจะผิดปกติได้ง่ายที่สุดเนื่องจากมีความยืดหยุ่นเชิงระนาบต่ำ อีกทั้งค่าอัตราส่วนปัวซองที่สูงแสดงถึงการผ่อนคลายในแกนที่ตั้งฉากกับทิศทางของความเค้นตามแกนเดียวที่มาก วัสดุทั้งสามมีอัตราส่วนปัวซองและความยืดหยุ่นเชิงระนาบที่แตกต่างกันออกไป จึงสามารถประยุกต์ใช้คุณสมบัติเชิงกลของวัสดุให้เหมาะสมกับการใช้งานภายใต้ความดันที่แตกต่างกันได้

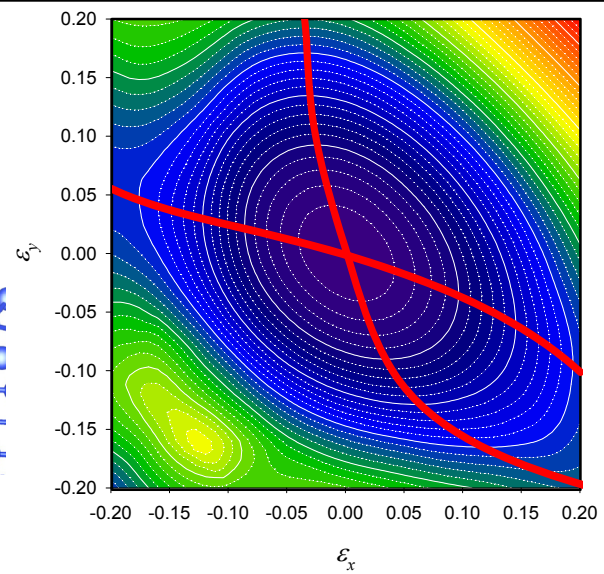
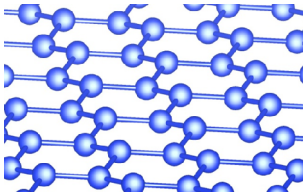
(a)



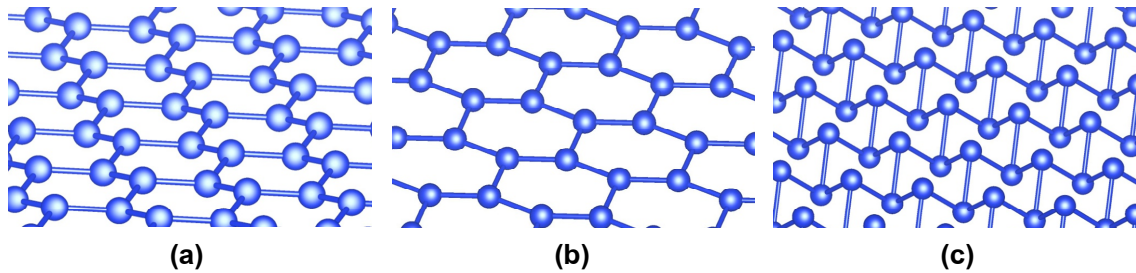
(b)



(c)



รูปที่ 3.1 พื้นผิวของพลังงานความเค้นของ (a) แกรไฟีน (b) โบรอนไนไตรด์ และ (c) ซิลิคอน



รูปที่ 3.2 รูปแบบโครงสร้างของ (a) ซิลิคีนปกติ (b) โครงสร้างที่ให้ความเค้นดึงตามแกนเดียว ε_x หรือ ε_y มีค่าประมาณ 0.15 (c) โครงสร้างที่ให้ความเค้นอัดในช่วงที่ ε_x และ ε_y มีค่าน้อยกว่า -0.15

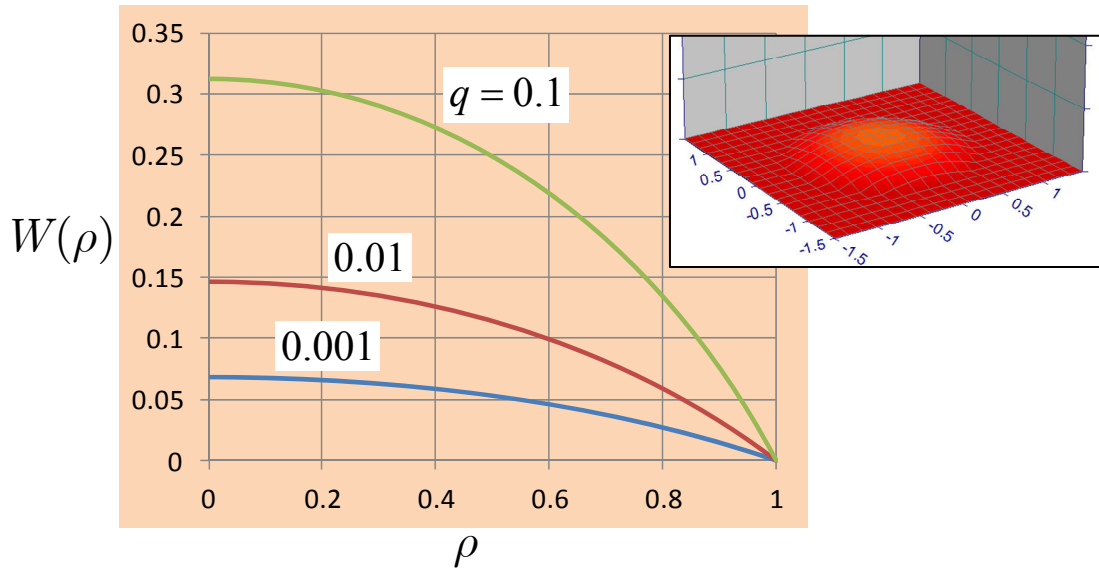
จากพื้นผิวของพลังงานความเค้น จะเห็นว่าแกรฟีนและโบรอนไนไตรด์ยังคงรูปแบบของโครงสร้างพันธะที่เป็นระนาบในสองมิติตลอดช่วงของความเค้นที่ศึกษา แต่ซิลิคีนจะมีการเปลี่ยนรูปแบบของโครงสร้างจากการเหลื่อมกันดังรูปที่ 3.2 (a) กลายเป็นระนาบสมมาตรในสองมิติดังรูปที่ 3.2 (b) ที่ความเค้นดึงตามแกน x หรือ y ที่ ε_x หรือ ε_y มีค่าประมาณ 0.15 และมีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างที่ความเค้นอัดในช่วงที่ ε_x และ ε_y มีค่าน้อยกว่า -0.15 ซึ่งเห็นได้จากการลดลงของพลังงานบนพื้นผิวของพลังงานความเค้นในรูปที่ 3.1 (c) โดยพบว่าโครงสร้างของซิลิคีนเกิดการเปลี่ยนรูปแบบของโครงสร้างเป็นระนาบแบบชั้นคู่ของซิลิคอน ดังรูปที่ 3.2 (c) ทำให้พลังงานของระบบลดลงเนื่องจากการสร้างพันธะใหม่ระหว่างอะตอมซิลิคอนที่มาอยู่ในระนาบเดียวกัน

ผลลัพธ์จากการคำนวณอัตราส่วนปัวซอง และความยืดหยุ่นเชิงระนาบที่ได้ สามารถนำไปใช้คำนวณเพื่อวิเคราะห์การผิดรูปของแผ่นเยื่อเมื่อให้ความดันที่แตกต่างกันระหว่างด้านทั้งสองของแผ่นเยื่อภายใต้การทดสอบแบบโดมความดันต่อไป

ลักษณะการผิดรูปของ ชั้นโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (C) และซิลิคีน (Si) ภายใต้ความดัน

จากอัตราส่วนปัวซอง และความยืดหยุ่นเชิงระนาบ สามารถคำนวณลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อได้ตามสมการที่ (1.6) ถึง (1.8) ในบทที่ 2 ลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อแกรฟีนที่ค่า q ต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 3.3 จะเห็นแนวโน้มของการผิดรูปเมื่อให้ภาระต่อแผ่นเยื่อสูงขึ้น (ความดันที่แตกต่างกันระหว่างสองด้านของแผ่นเยื่อมากขึ้น) โดยสามารถประมาณค่าของความดันที่กระทำกับแผ่นเยื่อได้จาก $p = qEh/a$ โดยถ้าช่องเปิดมีขนาด $a = 10 \mu\text{m}$ ที่ค่า $q = 0.10$ จะสอดคล้องกับความดัน $p = 3.3 \text{ MPa}$ ซึ่งให้รูปแบบของแผ่นเยื่อดังภาพประกอบในรูปที่ 3.3 ในการทดลองสามารถวัดลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อได้จากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope) เพื่อเปรียบเทียบกับการผิดรูปที่อธิบายโดยผลเฉลยของเฮงกีซึ่งสามารถอธิบายความเค้นและความเครียดที่เกิดขึ้นบนแผ่นเยื่อได้ทุกจุด

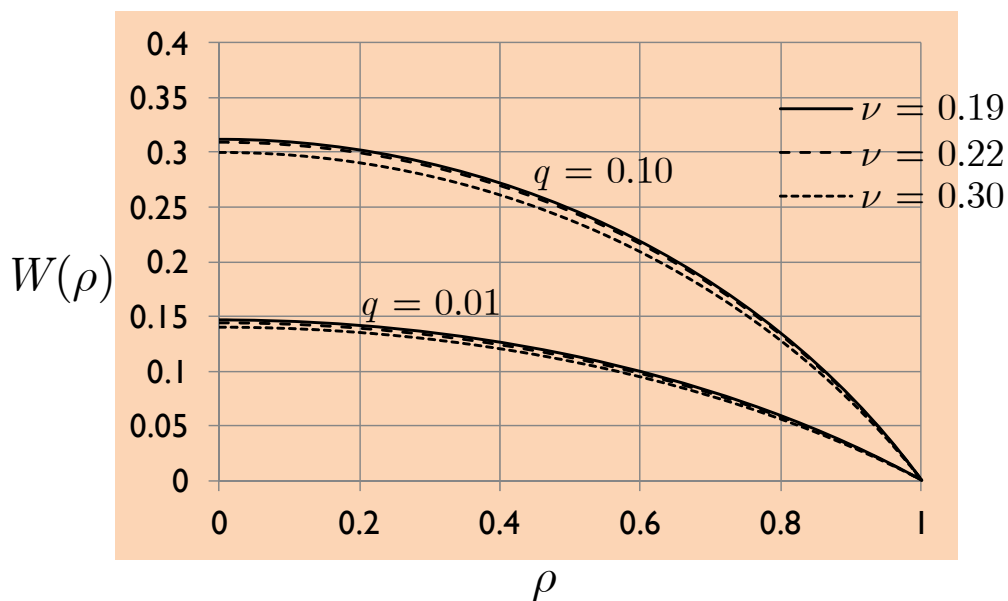
เมื่อเปรียบเทียบลักษณะการผิดรูปของวัสดุที่มีค่าอัตราส่วนปัวซอง $\nu = 0.19$ 0.22 และ 0.30 ที่ค่า $q = 0.01$ และ 0.10 ดังรูปที่ 3.4 พบว่าวัสดุที่มีอัตราส่วนปัวซองมากจะมีค่า $W(\rho)$ ต่ำ โดยความแตกต่างระหว่างค่า $W(\rho)$ จะมากขึ้นตามค่า q ทั้งนี้วัสดุที่มีอัตราส่วนปัวซองมากคือวัสดุที่มีการผ่อนคลายตัวมากเมื่อมีการให้



รูปที่ 3.3 แสดงลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อแกรไฟีน $\nu = 0.19$ ที่ค่า q ต่าง ๆ และรูปแบบของแผ่นเยื่อที่ค่า $q = 0.10$

ความเค้นตามแกนเดียว โดยผลที่ได้ดังรูปที่ 3.4 ไม่ได้หมายความว่าวัสดุที่มีค่าอัตราส่วนปัวซองมากคือวัสดุที่ผิดรูปยากกว่าแต่อย่างใด เพราะผลที่ได้แสดงในรูปของปริมาณที่ไม่มีหน่วยซึ่งเมื่อนำไปใช้กับวัสดุจริงยังคงต้องคำนึงถึงค่ายังต้องคำนึงถึงความยืดหยุ่นเชิงระนาบ (Eh) ของวัสดุด้วย

จากผลเฉลยที่ได้จากสมการของเฮงกี นอกจากจะทราบถึงลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อภายใต้ความดันแล้ว ยังทราบถึงความเครียดที่เกิดขึ้นบนแต่ละจุดของแผ่นเยื่อซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์ลักษณะเชิงกลของแผ่นเยื่อได้ในหัวข้อต่อไป



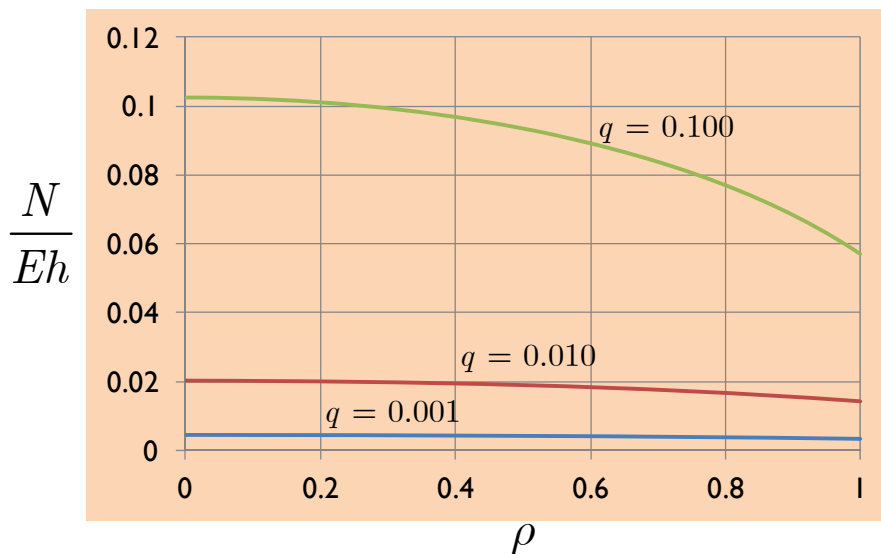
รูปที่ 3.4 แสดงลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อที่มีค่าอัตราส่วนปัวซอง $\nu = 0.19$ 0.22 และ 0.30 ที่ค่า $q = 0.01$ และ 0.10

ความเครียดที่เกิดขึ้นใน ชั้นโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (C) และซิลิซีน (Si) ภายใต้ความดัน

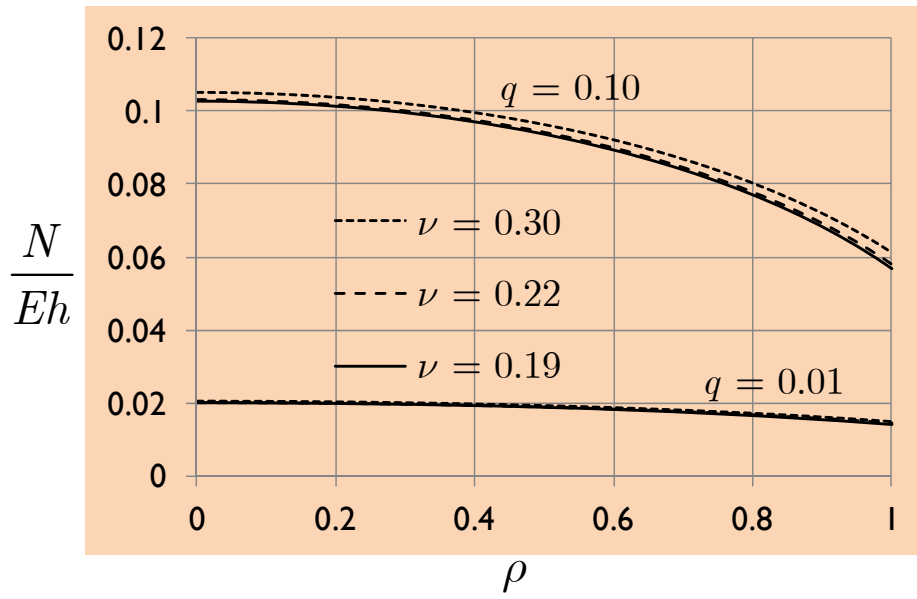
ปริมาณที่สำคัญที่ได้จากผลเฉลยจากการสมการของเฮงก็คือการกระจายความเครียดบนแต่ละจุดของแผ่นเยื่อ ซึ่งเป็นปริมาณที่ไม่สามารถวัดได้โดยตรงจากการทดลอง การศึกษาเชิงทฤษฎีจึงมีส่วนสำคัญในการเพิ่มเติมข้อมูลเชิงลึกในการวิเคราะห์คุณสมบัติของแผ่นเยื่อนี้ในระดับอะตอมและระดับนาโน ผลเฉลยที่ได้จากการแก้ชุดสมการที่ (1.6) ถึง (1.8) ในบทที่ 2 ประกอบด้วยลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อ และการกระจายความเค้น $N(\rho)$ ภายใต้การเปลี่ยนแปลงของค่า q ต่าง ๆ กัน โดยค่าของ N/Eh ที่ค่า q ต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 3.5 จะเห็นได้ว่าความเครียดจะมีค่าสูงสุดที่จุดศูนย์กลางของโดม ($\rho = 0$) และลดลงเมื่อเข้าสู่ขอบของรอยต่อที่ ($\rho = 1$)

เมื่อเปรียบเทียบความเครียดของวัสดุที่มีค่าอัตราส่วนปัวซอง $\nu = 0.19$ 0.22 และ 0.30 ที่ค่า $q = 0.01$ และ 0.10 ดังรูปที่ 3.6 พบว่าวัสดุที่มีอัตราส่วนปัวซองมากจะเกิดความเครียดในวัสดุสูงกว่า ทั้งนี้ความแตกต่างระหว่างค่าความเครียดในวัสดุจะยิ่งชัดเจนเมื่อค่า q เพิ่มขึ้น เนื่องจากวัสดุที่มีค่าอัตราส่วนปัวซองมากคือวัสดุที่มีการผ่อนคลายตัวได้ง่ายเมื่อมีการให้ความเค้นตามแกนเดียว ทั้งผลที่ได้ดังรูปที่ 3.6 เป็นค่าความเครียด N/Eh ถ้าทราบค่าความยืดหยุ่นเชิงระนาบ (Eh) ของวัสดุจะทำให้เข้าใจผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นกับแผ่นเยื่อได้ชัดเจนมากขึ้น ทั้งนี้ค่าความยืดหยุ่นเชิงระนาบสามารถวัดได้จากการทดลองหรือโดยวิธีการคำนวณในบทที่ 2

จากค่าของ N และ W สามารถคำนวณความเค้นที่เกิดขึ้นที่แต่ละจุดบนแผ่นเยื่อได้ต่อไป



รูปที่ 3.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง N/Eh และค่า ρ ของแผ่นเยื่อแกรฟีน $\nu = 0.19$ ที่ค่า q ต่าง ๆ

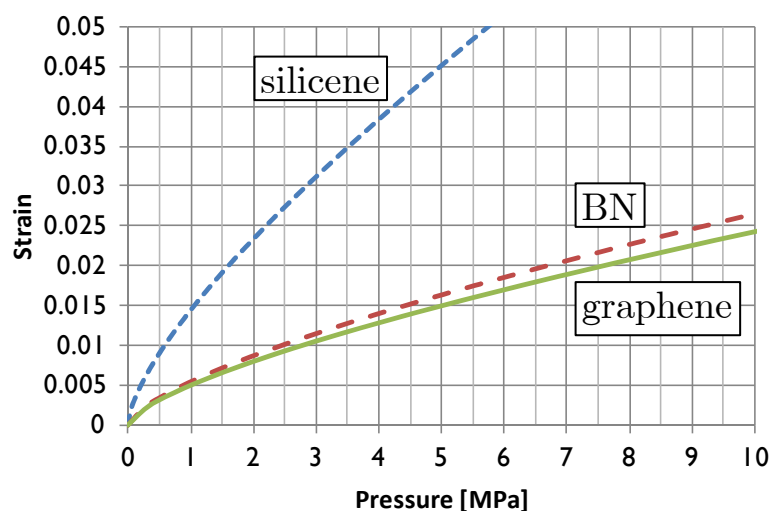


รูปที่ 3.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง N/Eh และค่า ρ ของแผ่นเยื่อที่มีค่าอัตราส่วนปัวซอง $\nu = 0.19$ 0.22 และ 0.30 ที่ค่า $q = 0.01$ และ 0.10

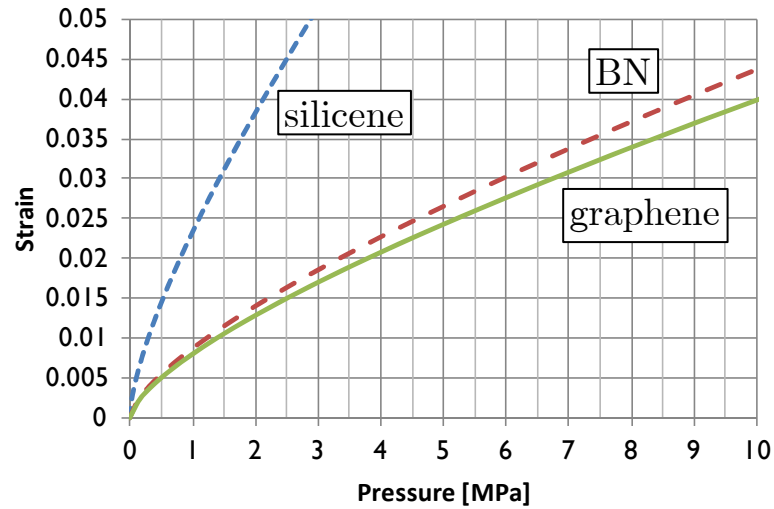
ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดัน ของแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (C) และซิลิซีน (Si)

จากผลเฉลยของเฮงกี เมื่อแทนค่าคุณสมบัติของวัสดุจริงที่คำนวณได้ตามตารางที่ 3.1 ได้แก่ อัตราส่วนปัวซอง และความยืดหยุ่นเชิงระนาบ สามารถคำนวณความเค้นในแผ่นเยื่อได้ตามสมการที่ (1.9) ถึง (1.11) ในบทที่ 2 โดยความเค้นในแผ่นเยื่อและความดันที่กระทำสัมพันธ์กัน ดังแสดงในรูปที่ 3.7 สำหรับช่องเปิดวงกลมรัศมีขนาด $1\ \mu\text{m}$ จะเห็นซิลิซีนจะมีการเพิ่มขึ้นของความเค้นตามความดันอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับแกรฟีน ในภาพรวมนั้นแนวโน้มของความเค้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อให้ความดันสูงขึ้น และความสัมพันธ์ค่อนข้างเป็นแบบเชิงเส้นในช่วงความดันสูง โดยซิลิซีนจะผิดรูปได้ง่ายกว่าโบรอนไนไตรด์และแกรฟีน เช่นที่ความดันประมาณ 5 MPa ความเค้นในซิลิซีนมีค่า 0.045 แสดงว่าแผ่นเยื่อมีการขยายตัวกว่าโครงสร้างปกติไปประมาณ 4.5% ซึ่งโบรอนไนไตรด์และแกรฟีนเกิดความเค้นเพียงประมาณ 0.015 หรือ มีการขยายตัวไปเพียง 1.5% ดังนั้นซิลิซีนจึงมีความไวต่อความดันสูงกว่าสารอีกสองชนิด เหมาะนำไปใช้งานในย่านความดันต่ำ ส่วนโบรอนไนไตรด์และแกรฟีนจะเหมาะกับการใช้งานที่ย่านความดันสูง

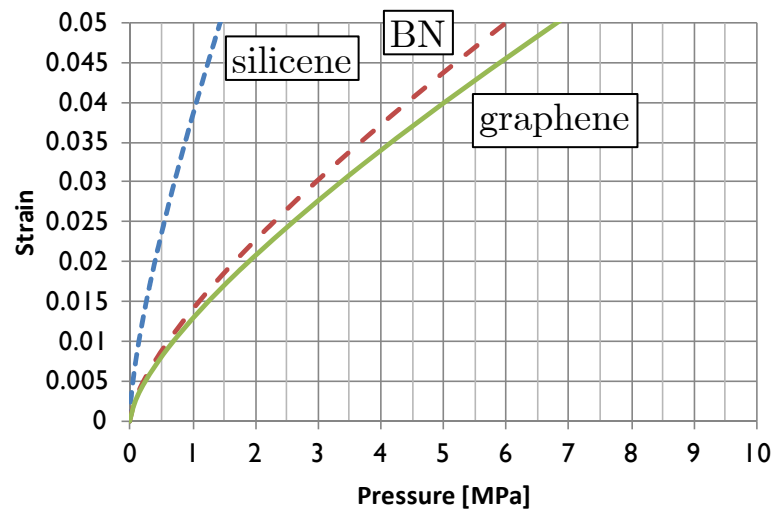
เมื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดันที่ขนาดของช่องเปิดต่าง ๆ ดังรูปที่ 3.8 ถึง 3.10 พบว่าเมื่อช่องเปิดมีขนาดใหญ่ขึ้น แผ่นเยื่อทั้งสามชนิดจะสามารถผิดรูปได้ง่ายขึ้น โดยความเค้นจะเพิ่มขึ้นตามความดันง่ายขึ้นทำให้ความดันที่ต้องใช้ในการกระทำกับแผ่นเยื่อน้อยลงได้



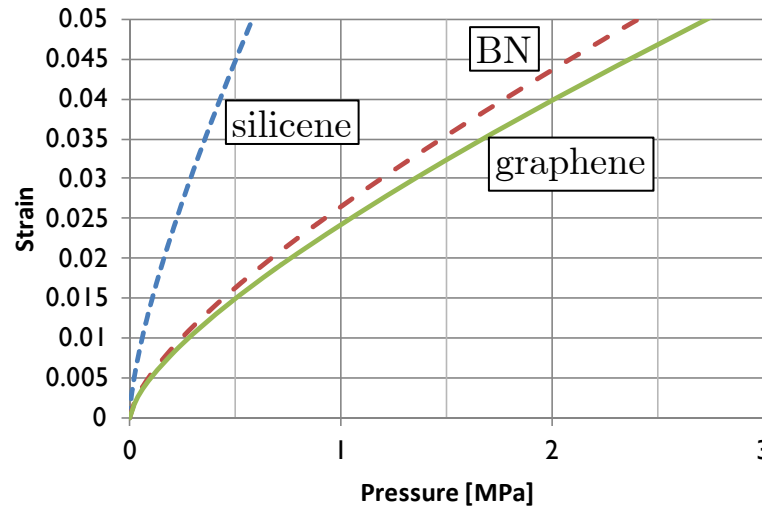
รูปที่ 3.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดันที่กระทำกับแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (C) และซิลิซีน (Si) ที่มีช่องเปิดเป็นวงกลมรัศมีขนาด $1\ \mu\text{m}$



รูปที่ 3.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดันที่กระทำกับแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (C) และซิลิซีน (Si) ที่มีช่องเปิดเป็นวงกลมรัศมีขนาด $2\ \mu\text{m}$



รูปที่ 3.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดันที่กระทำกับแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (C) และซิลิซีน (Si) ที่มีช่องเปิดเป็นวงกลมรัศมีขนาด $4\ \mu\text{m}$



รูปที่ 3.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดันที่กระทำกับแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (C) และซิลิซีน (Si) ที่มีช่องเปิดเป็นวงกลมรัศมีขนาด $10\ \mu\text{m}$

ความสัมพันธ์ที่ได้นี้สามารถใช้ประมาณความเค้นที่เกิดขึ้นเมื่อให้ความดันกับแผ่นเยื่อ ทั้งนี้การวัดความเค้นในวัสดุนั้นอาจจะไม่ตรงไปตรงมานักเนื่องจากเป็นปริมาณที่ไม่สามารถวัดได้โดยตรงจากเครื่องมือ แต่สามารถยืนยันความถูกต้องของระเบียบวิธีการคำนวณนี้ได้จากการเปรียบเทียบลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อที่ได้จากการคำนวณเทียบกับลักษณะที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ผลการคำนวณนี้สามารถใช้อธิบายลักษณะของช่องเปิดของแผ่นเยื่อที่ขยายขึ้นเมื่อให้ความดัน และเป็นพื้นฐานสำคัญในการศึกษาสมบัติของวัสดุ 2 มิติ

บทที่ 4

บทสรุป

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาคุนสมบัติความยืดหยุ่นของแผ่นเยื่อที่มีโครงสร้างเชิงอะตอมแบบ 2 มิติ 3 ชนิด ได้แก่ โครงสร้างของชั้นโบรอนไนไตรด์ แกรฟีน และซิลิซีน ภายใต้เงื่อนไขความเค้นต่าง ๆ (ในช่วง -0.2 ถึง 0.2) โดยทฤษฎีฟังก์ชันหลักของความหนาแน่นแบบเพิร์สพรินซิเพิล ซึ่งให้ข้อมูลของการผ่อนคลายโครงสร้างและตำแหน่งอะตอมและพลังงานของระบบ เมื่อกำหนดความเค้นในแนวต่าง ๆ แล้วนำข้อมูลที่ได้นำวิเคราะห์ด้วยกราฟ 2 มิติ หาความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นในแนวแกน x และ y กับพลังงานของระบบ E_S จะได้กราฟแสดงพื้นผิวของพลังงานความเค้น ทำให้ทราบถึงการผ่อนคลายของโครงสร้างเมื่อได้รับความเค้นตามแกนเดียว คือเมื่อโครงสร้างได้รับความเค้นตามแกน x หรือ y จะมีการผ่อนคลายของโครงสร้างตามแกน y หรือ x ซึ่งเป็นข้อมูลในการคำนวณค่าอัตราส่วนปัวซองของวัสดุ 2 มิติ และความยืดหยุ่นเชิงระนาบของแผ่นเยื่อ ข้อมูลที่ได้สามารถเปรียบเทียบได้กับการทดสอบแบบโดมความดัน และสามารถนำไปใช้คำนวณเพื่อวิเคราะห์การผิดรูปของแผ่นเยื่อเมื่อให้ความดันที่แตกต่างกันระหว่างด้านทั้งสองของแผ่นเยื่อภายใต้การทดสอบแบบโดมความดัน พฤติกรรมการผิดรูปของแผ่นเยื่ออธิบายได้โดยผลเฉลยของเฮงกี ผลเฉลยนี้ให้รูปแบบของแผ่นเยื่อภายใต้ความดันและให้ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความสูงของโดม ซึ่งสามารถประมาณค่าความเค้นของแผ่นเยื่อได้โดยตรง

งานวิจัยนี้ได้สร้างระเบียบวิธีต้นแบบในการใช้เทคนิคเชิงคำนวณเพื่อหาค่าของคุนสมบัติเชิงกลของวัสดุจริง ควบคู่กับทฤษฎีที่อธิบายการผิดรูปของวัสดุในระดับมหภาคโดยการแก้สมการเพื่อหาผลเฉลยของเฮงกี ดังแสดงในภาคผนวก ก และ ภาคผนวก ข โดยการคำนวณเชิงตัวเลข ซึ่งให้ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดัน ของแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ แกรฟีน และซิลิซีน โดยซิลิซีนจะมีการเพิ่มขึ้นของความเค้นตามความดันอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับแกรฟีน ในภาพรวมนั้นแนวโน้มของความเค้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อให้ความดันสูงขึ้น และความสัมพันธ์ค่อนข้างเป็นแบบเชิงเส้นในช่วงความดันสูง โดยซิลิซีนจะผิดรูปได้ง่ายกว่าโบรอนไนไตรด์และแกรฟีน ซิลิซีนจึงมีความไวต่อความดันสูงกว่าสารอีกสองชนิด เหมาะนำไปใช้งานในย่านความดันต่ำ ส่วนโบรอนไนไตรด์และแกรฟีนจะเหมาะกับการใช้งานที่ย่านความดันสูง และยังพบว่าเมื่อช่องเปิดมีขนาดใหญ่ขึ้น แผ่นเยื่อทั้งสามชนิดจะสามารถผิดรูปได้ง่ายขึ้น โดยความเค้นจะเพิ่มขึ้นตามความดันง่ายขึ้นทำให้ความดันที่ต้องใช้ในการกระทำกับแผ่นเยื่อน้อยลงได้

ผลลัพธ์ของงานวิจัยนี้สามารถใช้ประมาณความเค้นที่เกิดขึ้นเมื่อให้ความดันกับแผ่นเยื่อ ทั้งนี้การวัดความเค้นในวัสดุนั้นอาจจะไม่ตรงไปตรงมา เนื่องจากความเค้นเป็นปริมาณที่ไม่สามารถวัดได้โดยตรงจากเครื่องมือ แต่สามารถยืนยันความถูกต้องของระเบียบวิธีการคำนวณนี้ได้จากการเปรียบเทียบลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อที่ได้จากการคำนวณเทียบกับลักษณะที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ผลการคำนวณนี้สามารถใช้อธิบายลักษณะของช่องเปิดของแผ่นเยื่อที่ขยายขึ้นเมื่อให้ความดัน และเป็นพื้นฐานสำคัญหนึ่งในการศึกษาคุนสมบัติต่าง ๆ ในวัสดุ 2 มิติที่ขึ้นกับความดันต่อไป

บรรณานุกรม

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim (2009). "The electronic properties of graphene." *Reviews of Modern Physics* เล่มที่ 81(ฉบับที่ 1): หน้า 109.
- [2] A. K. Geim (2009). "Graphene: Status and Prospects." *Science* เล่มที่ 324(ฉบับที่ 5934): หน้า 1530-4.
- [3] A. K. Geim, K. S. Novoselov (2007). "The rise of graphene." *Nat Mater* เล่มที่ 6(ฉบับที่ 3): หน้า 183-91.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, et al. (2005). "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene." *Nature* เล่มที่ 438(ฉบับที่ 7065): หน้า 197-200.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, et al. (2004). "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films." *Science* เล่มที่ 306(ฉบับที่ 5696): หน้า 666-9.
- [6] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, et al. (2011). "Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials." *Science* เล่มที่ 331(ฉบับที่ 6017): หน้า 568-71.
- [7] M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Groning, et al. (2009). "Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision." *Chemical Communications* (ฉบับที่ 45): หน้า 6919-21.
- [8] S. Blankenburg, M. Bieri, R. Fasel, K. Müllen, C. A. Pignedoli, D. Passerone (2010). "Porous Graphene as an Atmospheric Nanofilter." *Small* เล่มที่ 6(ฉบับที่ 20): หน้า 2266-71.
- [9] R. Huang (2011). "Graphene: Show of adhesive strength." *Nat Nano* เล่มที่ 6(ฉบับที่ 9): หน้า 537-538.
- [10] G. Kresse and J. Furthmüller (1996). "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set." *Computational Materials Science* เล่มที่ 6(ฉบับที่ 1): หน้า 15-50.

- [11] G. Kresse and J. Furthmüller (1996). "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set." *Physical Review B* เล่มที่ 54(ฉบับที่ 16): หน้า 11169.
- [12] G. Kresse and J. Hafner (1994). "Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements." *Journal of Physics: Condensed Matter* เล่มที่ 6(ฉบับที่ 40): หน้า 8245.
- [13] S. Jungthawan, P. Reunchan and S. Limpijumnong (2013). "Theoretical study of strained porous graphene structures and their gas separation properties." *Carbon* เล่มที่ 54(ฉบับที่: หน้า 359-364).
- [14] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, et al. (2009). "Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations." *Physical Review B* เล่มที่ 80(ฉบับที่ 15): หน้า 155453.
- [15] H. Hencky (1915). *Z. fur Mathematik und Physik* เล่มที่ 63(ฉบับที่: หน้า 311).
- [16] W. B. Fichter (1997). "Some Solutions for the Large Deflections of Uniformly Loaded Circular Membranes." *NASA Technical Paper* เล่มที่ (ฉบับที่: หน้า 3658).
- [17] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone (2008). "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene." *Science* เล่มที่ 321(ฉบับที่ 5887): หน้า 385-388.
- [18] S. P. Koenig, N. G. Boddeti, M. L. Dunn and J. S. Bunch (2011). "Ultrastrong adhesion of graphene membranes." *Nat Nano* เล่มที่ 6(ฉบับที่ 9): หน้า 543-546.
- [19] M. Topsakal, S. Cahangirov and S. Ciraci (2010). "The response of mechanical and electronic properties of graphane to the elastic strain." *Applied Physics Letters* เล่มที่ 96(ฉบับที่ 9): หน้า 091912-091913.

ผลลัพธ์จากโครงการวิจัย

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

Sirichok Jungthawan*, Yuwadee Suwan, Sukit Limpijumnong, *Deformation behavior of circular nanomembrane under pressure: A case of single-layer BN, graphene, and silicene*, (in preparation)

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์เชิงวิชาการ

Sirichok Jungthawan*, Yuwadee Suwan, and Sukit Limpijumnong, *Theoretical study of deformation behavior of strained porous graphene and its gas separation properties under pressure*, The 10th General Meeting of ACCMS–VO (1–3 Nov 2015), Tohoku University, Sendai, JAPAN (oral presentation)

Sirichok Jungthawan* and Sukit Limpijumnong, *Deformation behavior of strained single-layer BN, graphene, and silicene under pressurized blister test*, the 8th Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-8) (16–18 June 2015), the National Taiwan University of Science and Technology (NTUST), Taipei, Taiwan (oral presentation)

หนังสือ (book chapter)

Sirichok Jungthawan*, and Sukit Limpijumnong, Graphene Science Handbook, *Chapter 3: Atomic Arrangement and Its Effects on Electronic Structures of Graphene from Tight-Binding Description*, CRC Press, 2016 (in press)

ภาคผนวก

- ก. ชุดคำสั่งไพธอนสคริปต์ (Python script) แสดงขั้นตอนการหาผลเฉลยของเฮงกีภายใต้ความดันสม่ำเสมอ ดังสมการที่ (1.6) ถึง (1.8) ในบทที่ 2
- ข. ชุดคำสั่งไพธอนสคริปต์ (Python script) แสดงขั้นตอนการคำนวณความเค้นของแผ่นเยื่อ ดังสมการที่ (1.9) ถึง (1.11) ที่มีรูปแบบของการผิดรูปที่ได้จากผลเฉลยของเฮงกีภายใต้ความดันสม่ำเสมอ ดังสมการที่ (1.6) ถึง (1.8) ในบทที่ 2

1. ผลงานตีพิมพ์

Sirichok Jungthawan*, Yuwadee Suwan, Sukit Limpijumnong, *Deformation behavior of circular nanomembrane under pressure: A case of single-layer BN, graphene, and silicene*, (in preparation)

2. บทความสำหรับการเผยแพร่

3. บทความย่องานประชุมวิชาการนานาชาติ

- Sirichok Jungthawan*, Yuwadee Suwan, and Sukit Limpijumnong, *Theoretical study of deformation behavior of strained porous graphene and its gas separation properties under pressure*, The 10th General Meeting of ACCMS–VO (1–3 Nov 2015), Tohoku University, Sendai, JAPAN (oral presentation)

- Sirichok Jungthawan* and Sukit Limpijumnong, *Deformation behavior of strained single-layer BN, graphene, and silicene under pressurized blister test*, the 8th Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-8) (16–18 June 2015), the National Taiwan University of Science and Technology (NTUST), Taipei, Taiwan (oral presentation)

4. หนังสือ

Sirichok Jungthawan*, and Sukit Limpijumnong, *Graphene Science Handbook, Chapter 3: Atomic Arrangement and Its Effects on Electronic Structures of Graphene from Tight-Binding Description*, CRC Press, 2016 (in press)

ภาคผนวก ก

ชุดคำสั่งไพธอนสคริปต์ (Python script) แสดงขั้นตอนการหาผลเฉลยของเฮงกีภายใต้ความดัน
สม่ำเสมอ ดังสมการที่ (1.6) ถึง (1.8) ในบทที่ 2

```
#!/usr/bin/python
# Sirichok Jungthawan
# Sch of Phys, Suranaree Univ of Tech
# sirichok@gmail.com for bug report or special request
# uniform pressure hencky's solution by finite difference method
# Apr23,2015
import sys, os

def henckyN(h, N1, N2, r, a):

    s1 = 3*h*(N1 - N2) - 2*(N1 + N2)*r
    s2 = (1 + complex(0,1)*3**.5)*q**2*(-12*h*(N1**2 - N2**2)*r + 4*(N1 + N2)**2*r**2 +
    3*h**2*(3*N1**2 - 6*N1*N2 + 3*N2**2 + 8*a*r**2))
    s3 = 27*h**3*N1**3*q**3 - 81*h**3*N1**2*N2*q**3 + 81*h**3*N1*N2**2*q**3 -
    27*h**3*N2**3*q**3 - 54*h**2*N1**3*q**3*r + 54*h**2*N1**2*N2*q**3*r
    s4 = 54*h**2*N1*N2**2*q**3*r - 54*h**2*N2**3*q**3*r + 108*a*h**3*N1*q**3*r**2 +
    36*h*N1**3*q**3*r**2 - 108*a*h**3*N2*q**3*r**2 + 36*h*N1**2*N2*q**3*r**2
    s5 = -36*h*N1*N2**2*q**3*r**2 - 36*h*N2**3*q**3*r**2 - 54*h**2*q**2*r**3 -
    72*a*h**2*N1*q**3*r**3 - 8*N1**3*q**3*r**3 - 72*a*h**2*N2*q**3*r**3
    s6 = -24*N1**2*N2*q**3*r**3 - 24*N1*N2**2*q**3*r**3 - 8*N2**3*q**3*r**3 -
    108*h*N1*q**3*r**4 + 108*h*N2*q**3*r**4
    s7 = -q**2*(24*a*h**2*r**2 + (s1)**2)**3
    s8 = 8*(N1 + N2)**3*q*r**3 - 36*h*(N1 - N2)*q*r**2*(N1**2 + 2*N1*N2 + N2**2 - 3*r**2) -
    27*h**3*(N1 - N2)*q*(N1**2 - 2*N1*N2 + N2**2 + 4*a*r**2)
    s9 = 18*h**2*r*(3*N1**3*q - 3*N1**2*N2*q - 3*N1*N2**2*q + 3*N2**3*q + 3*r**2 +
    4*a*N1*q*r**2 + 4*a*N2*q*r**2)
    s10 = complex(q**4*(s7 + (s8 + s9)**2),0)
    s10 = s3 + s4 + s5 + s6 + s10**.5
    s10 = s10**(1./3.)

    henckyN = 1/(24*q*r)*(-2*q*s1 + s2/s10 + (1 - complex(0,1)*3**.5)*s10)
    '''
    print s1
    print s2
    print s3
    print s4
    print s5
    print s6
    print s7
    print s8
    print s9
    print s10
    '''
    return henckyN

#####
if len(sys.argv) < 9:
    print ""
vasp2x.py (Jun01,2011)
Usage: hencky.py <u> <q> <N0> <h> <tolerance> <NSW> <N output> <W output>

1 <u> = Poisson's ratio
2 <q> = dimensionless q
3 <N0> = N at r = 0 (default = 0 will get the value from N0.dat)
4 <h> = step size
5 <tolerance> = in iterative method for finding N(r)
6 <NSW> = number of iteration
7 <N output> = filename for N
8 <W output> = filename for W
```

```

"""
sys.exit()
u = float(sys.argv[1])
q = float(sys.argv[2])
Nn = float(sys.argv[3])
h = float(sys.argv[4])
tol = float(sys.argv[5])
nsw = int(sys.argv[6])

N = int(1/h)
a = (3+u)/2
r = []
N0 = []
N1 = []
err = []
W = []

#print 'Number of division is %s' %N

infile=open('N0.dat','r')
for i in range(N+1):
    r.append(i*h)
    line = infile.readline().split()
    N0.append(float(line[1]))
    N1.append(0)
    err.append(0)
    W.append(0)
infile.close()
Nold = N0[N]
if Nn > 0:
    Nn = Nn/N0[0]
    for i in range(N+1):
        N0[i] = N0[i]*Nn
for i in range(N+1):
    N1[i] = N0[i]
#####

errmax = 10
j = 1
while errmax > tol:
    for i in range(N-1,-1,-1):
        if i > 0:
            N1[i]=henckyN(h, N0[i-1], N1[i+1], r[i], a).real
        else:
            N1[0]=(18*N1[1]-9*N1[2]+2*N1[3])/11
        err[i]=abs(N1[i]-N0[i])
    # print i, N1[i], err[i]
    for i in range(N+1):
        N0[i] = N1[i]
    errmax = max(err)
    j = j + 1
    print j

k = 0
Ndiff = 1.
while ((k < nsw) and (Ndiff > tol)):
    k = k+1
    # compute W[0]
    #for i in range(N+1)
    W[0] = 0.
    for j in range(1,N):
        if j%2 == 1:
            W[0]=W[0]+4*r[j]/(2*N1[j])
        else:
            W[0]=W[0]+2*r[j]/(2*N1[j])
    W[0]=(h/3.)*(1/(2*N1[N])+W[0])

    for j in range(N):

```

```

        f0=r[j]/(2*N1[j])
        f1=(r[j]+r[j+1])/(2*(N1[j]+N1[j+1]))
        f2=r[j+1]/(2*N1[j+1])
        W[j+1]=W[j]-(f0+4*f1+f2)*h/6
#    print '%i W[0] = ' %(k+1), W[0], ' and W[N] = ', W[N]
    W[N] = 0
    N1[N] = -18*W[N-1]+9*W[N-2]-2*W[N-3]
    N1[N] = N1[N] + 18*r[N-1]*N1[N-1]-9*r[N-2]*N1[N-2]+2*r[N-3]*N1[N-3]
    N1[N] = N1[N]/(11-6*u*h)
    Ndiff = abs(N1[N]-Nold)
#    print 'N[N] old = ', Nold, ', new = ', N1[N], ', diff = ', N1[N]-Nold
    print '%4i N[0] = %2.8f, N[N] = %2.8f, diff = %2.8E' %(k, N1[0], N1[N], Ndiff)

    if nsw > 1:
        for j in range(N+1):
            N0[j] = N1[j]
        Nold = N0[N]
        errmax = 10
        j = 1
        while errmax > tol:

            for i in range(N-1,-1,-1):
                if i > 0:
                    N1[i]=henckyN(h, N0[i-1], N1[i+1], r[i], a).real
                else:
                    N1[0]=(18*N1[1]-9*N1[2]+2*N1[3])/11
                err[i]=abs(N1[i]-N0[i])
            #    print i, N1[i], err[i]
            for i in range(N+1):
                N0[i] = N1[i]
            errmax = max(err)
            j = j + 1
#        print j

#####

Nfile=open('%s' %sys.argv[7],'w')
Wfile=open('%s' %sys.argv[8],'w')
for i in range(N+1):
    Nfile.write('%21.16f %21.16f\n' %(r[i], N1[i]))
    Wfile.write('%21.16f %21.16f\n' %(r[i], W[i]))
Nfile.close()
Wfile.close()

#print '>>> DONE'
sys.exit()

```

ภาคผนวก ข

ชุดคำสั่งไพธอนสคริปต์ (Python script) แสดงขั้นตอนการคำนวณความเค้นของแผ่นเยื่อ ดังสมการที่ (1.9) ถึง (1.11) ที่มีรูปแบบของการผิวดรูปที่ได้จากผลเฉลยของเฮงกีภายใต้ความดันสม่ำเสมอ ดังสมการที่ (1.6) ถึง (1.8) ในบทที่ 2

```
#!/usr/bin/python
# Sirichok Jungthawan
# Sch of Phys, Suranaree Univ of Tech
# sirichok@gmail.com for bug report or special request
# uniform pressure hencky's solution by finite difference method
# Apr23,2015
import sys, os

#####
if len(sys.argv) < 4:
    print """
vasp2x.py (Jun01,2011)
Usage: strain.py <u> <q> <h>

1  <u> = Poisson's ratio
2  <q> = dimensionless q
3  <h> = step size

    """
    sys.exit()
u    = float(sys.argv[1])
q    = float(sys.argv[2])
h    = float(sys.argv[3])

N    = int(1/h)
a    = (3+u)/2
r    = []
N0   = []
W0   = []
Np   = []
Wp   = []
Nt   = []
Nr   = []
e    = []
#print 'Number of division is %s' %N

Nfile=open('N.dat','r')
Wfile=open('W.dat','r')

for i in range(N+1):
    r.append(i*h)
    Nline = Nfile.readline().split()
    N0.append(float(Nline[1]))
    Wline = Wfile.readline().split()
    W0.append(float(Wline[1]))
    Np.append(.0)
    Wp.append(.0)
    Nt.append(.0)
    Nr.append(.0)
    e.append(.0)
Nfile.close()
Wfile.close()

Wp[0] = .0
for i in range(N+1):
    Nr[i] = q*N0[i]
```

```

for i in range(N+1):
    N0[i] = r[i]*N0[i]

for i in range(N+1):
    if i == 0:
#       Wp[i]=(-W0[i+2]+4*W0[i+1]-3*W0[i])/(2*h)
#       Np[i]=(2*N0[i+3]-9*N0[i+2]+18*N0[i+1]-11*N0[i])/(6*h)
#       Wp[i]=(2*W0[i+3]-9*W0[i+2]+18*W0[i+1]-11*W0[i])/(6*h)
    elif i == N:
#       Np[i]=(3*N0[i]-4*N0[i-1]+N0[i-2])/(2*h)
#       Wp[i]=(3*W0[i]-4*W0[i-1]+W0[i-2])/(2*h)
#       Np[i]=(11*N0[i]-18*N0[i-1]+9*N0[i-2]-2*N0[i-3])/(6*h)
#       Wp[i]=(11*W0[i]-18*W0[i-1]+9*W0[i-2]-2*W0[i-3])/(6*h)
    else:
#       Np[i]=(N0[i+1]-N0[i-1])/(2*h)
#       Wp[i]=(W0[i+1]-W0[i-1])/(2*h)

for i in range(N+1):
    Nt[i] = q*(Np[i] - r[i]*Wp[i])
for i in range(N):
    e[i] = abs((1+u**2)*Nt[i]*Nr[i] - u*(Nt[i]**2 + Nr[i]**2))**.5
Ntfile=open('Nt.dat','w')
Nrfile=open('Nr.dat','w')
efile=open('strain.dat','w')
for i in range(N+1):
    Ntfile.write('%21.16f %21.16f\n' %(r[i], Nt[i]))
    Nrfile.write('%21.16f %21.16f\n' %(r[i], Nr[i]))
    efile.write('%21.16f %21.16f\n' %(r[i], e[i]))
Ntfile.close()
Nrfile.close()
efile.close()
###average by 2 pi r weight
for i in range(N):
    e[i] = e[i]*r[i]

ea = .0
for i in range(1,N):
    if i%2 == 1:
        ea = ea + 4*e[i]
    else:
        ea = ea + 2*e[i]
ea = 2* (ea + e[0] + e[N])*h/3

print ' %3.8f %3.8f average strain = %3.12f' %(u, q, ea)

#print '>>> DONE'
sys.exit()

```

ภาคผนวก 2

บทความสำหรับการเผยแพร่

พฤติกรรมการผลิตของชั้นโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (graphene) และซิลิซีน (silicene) ภายใต้ความดัน

สิริโชค จิงถาวรณ และ ชูกิจ ลิ้มปิจำนงค์

สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และ

สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน นครราชสีมา 30000 ประเทศไทย

ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

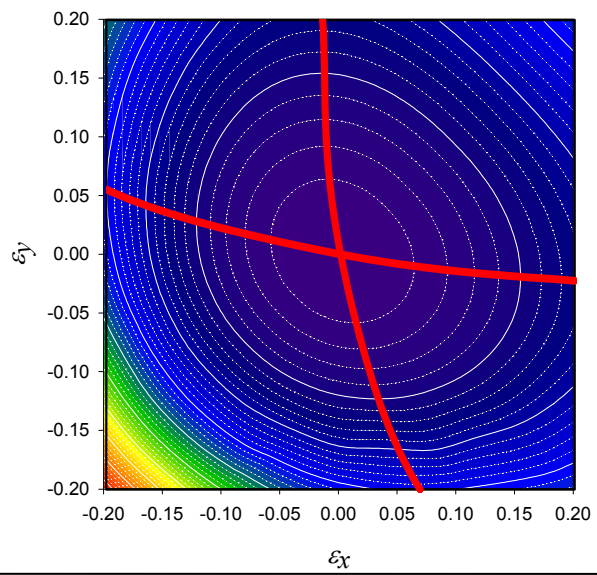
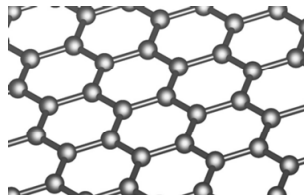
กรุงเทพมหานคร 10400 ประเทศไทย

พฤติกรรมการผลิตของแผ่นเยื่อ 2 มิติ สามารถอธิบายได้โดยผลเฉลยของเฮงกี ผลเฉลยนี้ให้รูปแบบของแผ่นเยื่อภายใต้ความดันและให้ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความสูงของโดม ซึ่งสามารถประมาณค่าความเค้นของแผ่นเยื่อได้โดยตรงทำให้ทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับความเค้นที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณบนแผ่นเยื่อ จากงานวิจัยพบว่าวัสดุที่มีอัตราส่วนปัวซองและความยืดหยุ่นเชิงระนาบที่ต่างกันจะมีความเหมาะสมกับการใช้งานที่ความดันต่างกัน งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการผลิตและการเปลี่ยนโครงสร้างของชั้นโบรอนไนไตรด์ (BN) แกรฟีน (graphene) และซิลิซีน (silicene) ภายใต้ให้ความเค้นระดับเดียวกันพบว่าแกรฟีนเหมาะกับการใช้งานที่ความดันสูงและซิลิซีนเหมาะกับการใช้งานที่ความดันต่ำ ผลลัพธ์ที่ได้จากการวิจัยนี้เป็นรากฐานสำคัญในการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันหรือความเค้นของแผ่นเยื่อกับคุณสมบัติการส่งผ่านของโมเลกุลและปริมาณต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในระบบจริงซึ่งมีส่วนสำคัญในการประยุกต์ด้านพลังงานทดแทนและวัสดุสำหรับกักเก็บไฮโดรเจน

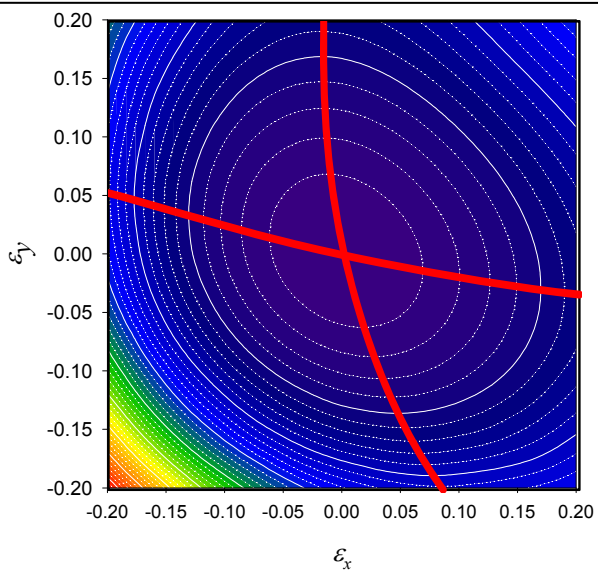
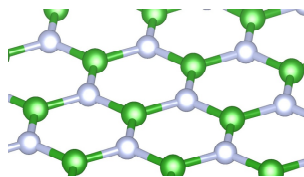
การประยุกต์ใช้คุณสมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุ 2 มิติ ทางเลือกหนึ่งคือการนำไปใช้เป็นเยื่อคัดกรองโมเลกุลในระบบกักเก็บไฮโดรเจน ระบบคัดกรองโมเลกุล โดยมีการให้ความดันของแก๊สระหว่างสองด้านของแผ่นเยื่อเพื่อทำให้เกิดความดันโดยแผ่นเยื่อสองมิติทั่วไปจะสามารถคัดกรองโมเลกุลไฮโดรเจนจากแก๊สอื่นในบรรยากาศได้ ทั้งนี้อัตราการส่งผ่านจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อให้ความดันมากขึ้นเนื่องจากความดันที่มากขึ้นทำให้แผ่นเยื่อมีการขยายตัวออก การพัฒนาทฤษฎีต้นแบบเพื่อสร้างความเข้าใจเกี่ยวกับลักษณะการผลิตของโครงสร้างภายใต้ความดัน จึงช่วยให้ทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาณอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติการส่งผ่านโมเลกุลได้ชัดเจนยิ่งขึ้นและเป็นข้อมูลสำคัญสำหรับการทดลอง

ทฤษฎีพื้นฐานของการผลิตภายใต้ความดันดังกล่าวจะช่วยให้เกิดความรู้ ความเข้าใจเกี่ยวกับปัจจัยและผลกระทบที่มีต่อวัสดุ เป็นรากฐานสำคัญในการออกแบบวัสดุเพื่อกำหนดหน้าที่การใช้งานในสภาวะต่าง ๆ การเข้าใจถึงคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุเมื่อมีปัจจัยภายนอกมากระทำต่อระบบ เช่น ความเค้น ความเครียด ความดัน มีผลต่อการผลิตของโครงสร้าง ความสัมพันธ์ของคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุที่เกิดจากปัจจัยภายนอกจึงเป็นข้อมูลสำคัญเพื่อสร้างพื้นฐานในการศึกษาวัสดุสองมิติเพื่อใช้เป็นเยื่อคัดกรองโมเลกุลต่าง ๆ ต่อไป

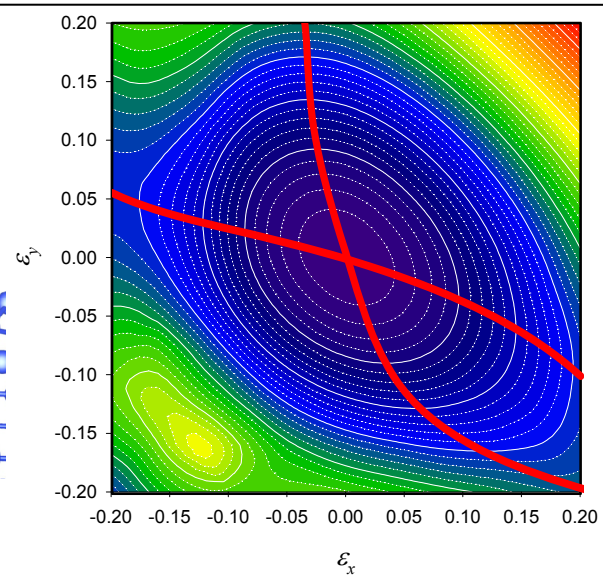
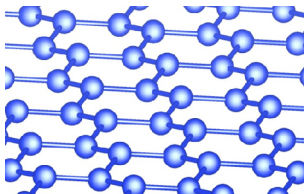
(a)



(b)

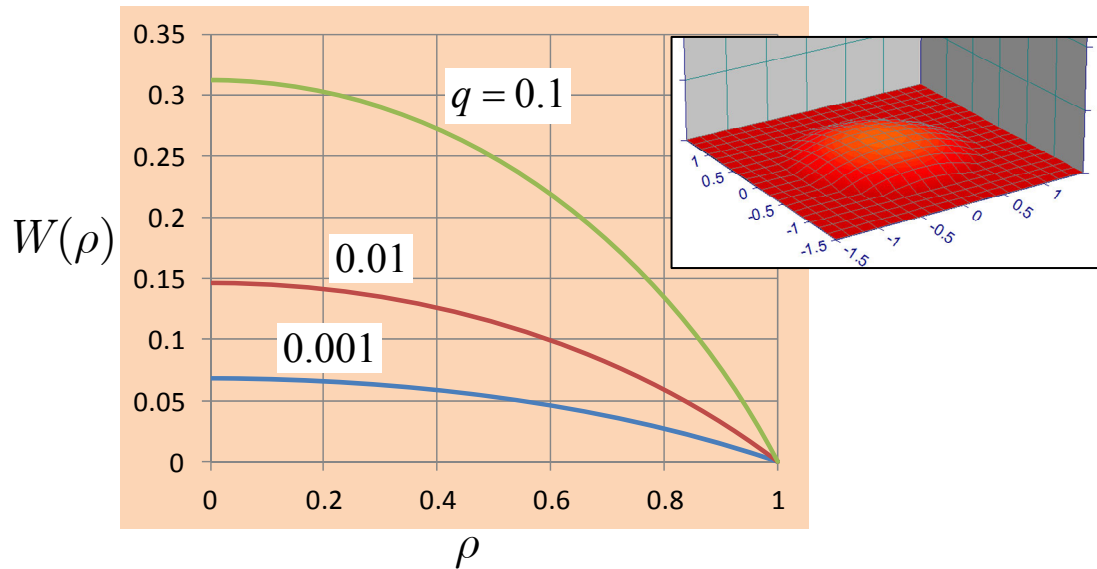


(c)



รูปแสดงพื้นผิวของพลังงานความเค้นของ (a) แกรฟีน (b) โบรอนไนไตรด์ และ (c) ซิลิคอน

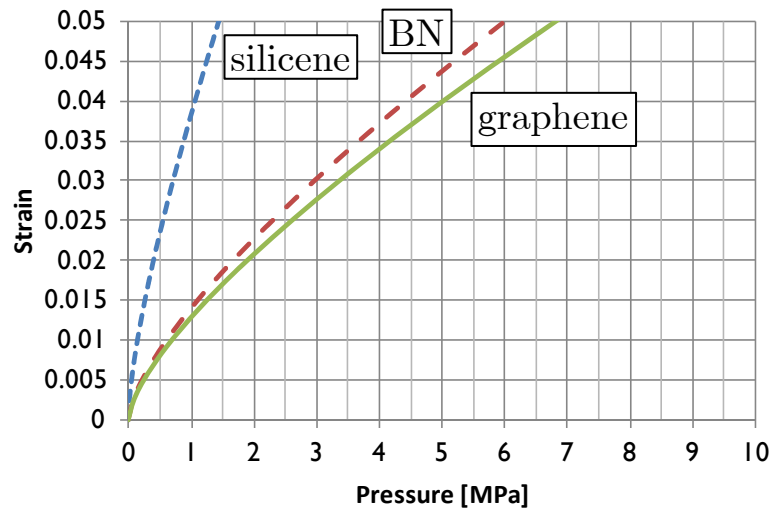
จากการคำนวณพบว่าแกรฟีนเป็นวัสดุที่ผิดรูปยากเนื่องจากมีความแข็งแรงเชิงโครงสร้างมาก ในทางกลับกันซิลิซีนจะผิดรูปได้ง่ายที่สุด โดยวัสดุทั้งสามมีอัตราส่วนปัวซองและความยืดหยุ่นเชิงระนาบที่แตกต่างกันออกไป จึงสามารถประยุกต์ใช้คุณสมบัติเชิงกลของวัสดุให้เหมาะสมกับการใช้งาน ภายใต้ความดันที่แตกต่างกันได้ โดยลักษณะของแผ่นเยื่อแกรฟีนภายใต้ความดันเป็นดังรูป



รูปแสดงลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อแกรฟีน $\nu = 0.19$ ที่ค่า q ต่าง ๆ และรูปแบบของแผ่นเยื่อที่ค่า $q = 0.10$

ความเค้นในแผ่นเยื่อและความดันที่กระทำสัมพันธ์กันดังแสดงในรูปถัดไป สำหรับช่องเปิดวงกลมรัศมีค่าหนึ่ง ๆ ซิลิซีนจะมีการเพิ่มขึ้นของความเค้นตามความดันอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับแกรฟีน ในภาพรวมนั้นแนวโน้มของความเค้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อให้ความดันสูงขึ้น และความสัมพันธ์ค่อนข้างเป็นแบบเชิงเส้นในช่วงความดันสูง โดยซิลิซีนจะผิดรูปได้ง่ายกว่าโบรอนไนไตรด์และแกรฟีน เช่นที่ความดันประมาณ 1 MPa ความเค้นในซิลิซีนมีค่า 0.04 แสดงว่าแผ่นเยื่อมีการขยายตัวกว่าโครงสร้างปกติไปประมาณ 4% ซึ่งโบรอนไนไตรด์และแกรฟีนเกิดความเค้นเพียงประมาณ 0.015 หรือ มีการขยายตัวไปเพียง 1.5% ดังนั้นซิลิซีนจึงมีความไวต่อความดันสูงกว่าวัสดุอีกสองชนิด เหมาะนำไปใช้งานในย่านความดันต่ำ ส่วนโบรอนไนไตรด์และแกรฟีนจะเหมาะกับการใช้งานที่ความดันสูง

ความสัมพันธ์ที่ได้นี้สามารถใช้ประมาณความเค้นที่เกิดขึ้นเมื่อให้ความดันกับแผ่นเยื่อ ทั้งนี้การวัดความเค้นในวัสดุนั้นอาจจะไม่ตรงไปตรงมานักเนื่องจากเป็นปริมาณที่ไม่สามารถวัดได้โดยตรงจากเครื่องมือ แต่สามารถยืนยันความถูกต้องของระเบียบวิธีการคำนวณนี้ได้จากการเปรียบเทียบลักษณะการผิดรูปของแผ่นเยื่อที่ได้จากการคำนวณเทียบกับลักษณะที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ผลการคำนวณนี้สามารถใช้อธิบายลักษณะของช่องเปิดของแผ่นเยื่อที่ขยายขึ้นเมื่อให้ความดัน และเป็นพื้นฐานสำคัญในการศึกษาสมบัติของวัสดุ 2 มิติ



รูปแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความดันที่กระทำกับแผ่นเยื่อโบรอนไนไตรด์ (BN) แกะรฟีน (C) และซิลิซีน (Si) ที่มีช่องเปิดเป็นวงกลมรัศมีขนาด $4\ \mu\text{m}$

องค์ความรู้ที่ได้สามารถใช้ร่วมกับภาคการผลิตเพื่อสร้างมูลค่าเพิ่มในวัสดุสำหรับการใช้งานระดับนาโนขั้นสูง ซึ่งมีส่วนช่วยพัฒนาเทคโนโลยีการประยุกต์ใช้แผ่นเยื่อระดับนาโน กระบวนการในการผลิตเชิงพาณิชย์และเพิ่มประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ในภาคการผลิต ผลลัพธ์ของงานวิจัยนี้สามารถใช้ประมาณความเค้นที่เกิดขึ้นเมื่อให้ความดันกับแผ่นเยื่อ ผลการคำนวณนี้สามารถใช้อธิบายลักษณะของช่องเปิดของแผ่นเยื่อที่ขยายขึ้นเมื่อให้ความดัน และเป็นพื้นฐานสำคัญหนึ่งในการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ในวัสดุ 2 มิติที่ขึ้นกับความดันต่อไป

ภาคผนวก 3

บทคัดย่องานประชุมวิชาการนานาชาติ

- Sirichok Jungthawan*, Yuwadee Suwan, and Sukit Limpijumnong, *Theoretical study of deformation behavior of strained porous graphene and its gas separation properties under pressure*, The 10th General Meeting of ACCMS–VO (1–3 Nov 2015), Tohoku University, Sendai, JAPAN (oral presentation)

- Sirichok Jungthawan* and Sukit Limpijumnong, *Deformation behavior of strained single-layer BN, graphene, and silicene under pressurized blister test*, the 8th Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-8) (16–18 June 2015), the National Taiwan University of Science and Technology (NTUST), Taipei, Taiwan (oral presentation)



Kawazoe Laboratory
New Industry Creation Hatchery Center (NICHe)
TOHOKU UNIVERSITY
6-6-4 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan
Phone +81-22-795-3670 FAX +81-22-795-3670

September 4th, 2015

Dr. Sirichok Jungthawan,
Assistant Professor
School of Physics, Institute of Science
Suranaree University of Technology
111 University Ave
Nakhon Ratchasima, 30000
THAILAND
E-mail: sirichok@sut.ac.th

Dear Dr. Sirichok Jungthawan;

Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS) will organize the 10th General Meeting of ACCMS-VO (Virtual Organization) at Tohoku University, Sendai, Miyagi, Japan from 1st November, 2015 to 3rd November, 2015.

We are very pleased to inform you that this is the 10th Anniversary Meeting of us as an international virtual organization on the net. Actually we have made a number of high-level collaborations and published together in the last decade.

The scientific topics of the Meeting include, ab initio methods and programs including TOMBO, molecular dynamics, hydrodynamics, thermodynamics, electron transport, materials informatics and modeling, bulk to cluster property simulation, surface properties, phase diagram, energy storage and creation materials, battery elements, topological insulators, carbon nanostructures, and more.

For the information on the Meeting, please visit the webpage:

<http://accms.mobility.niche.tohoku.ac.jp/>

On behalf of the Organizing Committee, we cordially inform you about the 10th General Meeting of ACCMS-VO.

We are confident that your participation and contribution in this conference will bring an important effect towards deepening mutual understanding and establishing promising research collaborations.

We do hope you can arrange to come.

If you have any queries or requirements on any further information regarding The 10th General Meeting of ACCMS-VO, please do not hesitate to contact us. E-mail: accmsvo@grp.tohoku.ac.jp
Please check our homepage:

[http:// http://accms.mobility.niche.tohoku.ac.jp/accmsvo/accmsvo10/index.html](http://http://accms.mobility.niche.tohoku.ac.jp/accmsvo/accmsvo10/index.html)

We are looking forward to seeing you in Sendai.

Yours sincerely,

Professor Yoshiyuki Kawazoe
New Industry Creation Hatchery Center (NICHe)
Tohoku University

Theoretical study of deformation behavior of strained porous graphene and its gas separation properties under pressure

Sirichok Jungthawan^{1, 2, 3, *}, Yuwadee Suwan^{1, 3}, and Sukit Limpijumnong^{1, 2, 3}

¹ *School of Physics, Institute of Science,
Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand*

² *NANOTEC-SUT Center of Excellence on Advanced Functional Nanomaterials,
Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand*

³ *Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP),
Commission on Higher Education, Bangkok 10400, Thailand*

The structural deformation of porous graphene (PG) under tensile stress and the diffusion properties of H₂, O₂ and CO₂ through PG under different strain conditions have been investigated using the first-principles density functional theory [1]. The information of lateral relaxation under uniaxial stress can be extracted from the strain energy surface. The results provide key mechanical properties of the membranes such as Poisson's ratio, ultimate strength, and in-plane elastic stiffness. It is found that the application of a tensile stress can effectively increase the diffusion rate of H₂, O₂, and CO₂ in PG by up to 7, 13, and 20 orders of magnitude, respectively. Under pressurized blister, the deformation behavior of the membrane is describe by using Hencky's solution [2]. This solution provides the membrane profile and the relationship between the pressure and the blister height that can directly estimate strain in the membrane for real measurement [3]. Diffusion rate and selectivity of gases through PG can be manipulated by a pressure difference across the membrane. By applying sufficiently high pressure, one might able to use PG for filtering larger gas molecules such as O₂ in addition to previously proposed H₂. The results open up an opportunity to utilize PG as a controllable gas separation membrane, leading to wide range of energy and environmental applications.

[1] S. Jungthawan, P. Reunchan, and S. Limpijumnong, *Carbon* **54**, 359-364 (2013).

[2] H. Hencky, *Z. für Mathematik und Physik* **63**, 311-317 (1915).

[3] S. Koenig, N. Boddeti, M. Dunn, and J. Bunch, *Nat. Nano* **6**, 543-546 (2011).

10th Anniversary General Meeting of ACCMS-VO

(Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization)

November 1-3, 2015,

Sakura Hall, Tohoku University, Sendai, JAPAN

<http://accms.mobility.niche.tohoku.ac.jp/accmsvo/accmsvo10/index.html>

Subject: ACCMS-8 Abstract Acceptance Notice

From: ACCMS-8-Taipei (accms8.taipei@gmail.com)

To: sirichok@gmail.com;

Date: Monday, 4 May 2015, 17:20

Dear Prof. Sirichok Jungthawan,

Thank you for registering ACCMS-8. We are pleased to inform you that your abstract entitled "Deformation behavior of strained single-layer BN, graphene, and silicene under pressurized blister test" is accepted as an oral presentation at the 8th Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-8) held at the National Taiwan University of Science and Technology (NTUST), Taipei, Taiwan on June 16-18, 2015.

ACCMS was established in 2000 to nurture and promote research and development activities in computational materials in Asian countries. This conference is the follow up of the biennial conference series of ACCMS. Further information about ACCMS-8 is available at the conference website:

<http://www.iams.sinica.edu.tw/accms8/welcome>

If you have not done so, please finish your registration by paying the registration fee at your earliest convenient to confirm your participation and taking benefit of a discounted registration rate (Early Bird deadline: May 5, 2015).

Sincerely yours,

Professor Jyh-Chiang Jiang, NTUST

Dr. Jer-Lai Kuo, IAMS, Academia Sinica

--

ACCMS-8-Taipei

Deformation behavior of strained single-layer BN, graphene, and silicene under pressurized blister test

Sirichok Jungthawan and Sukit Limpijumnong

¹ *School of Physics and
NANOTEC-SUT Center of Excellence on Advanced Functional Nanomaterials,
Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand*

² *Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP),
Commission on Higher Education, Bangkok 10400, Thailand*

The structural deformation of single-layer boron nitride, graphene, and silicene under different strain conditions (in the range of -0.2 to 0.2) have been investigated using first-principles density functional theory. The information of lateral relaxation under uniaxial stress can be extracted from the strain energy surface. The results provide key mechanical properties of the membranes such as Poisson's ratio, ultimate strength, and in-plane elastic stiffness. Under pressurized blister test, the deformation behavior of the membrane is describe by using Hencky's solution [1]. This solution provides the membrane profile and the relationship between the pressure and the blister height that can directly estimate strain in the membrane and adhesion energy of the membrane with the substrate for real measurement [2].

[1] H. Hencky, Z. fur Mathematik und Physik **63**, 311-317 (1915).

[2] S. Koenig, N. Boddeti, M. Dunn, and J. Bunch, Nat. Nano **6**, 543-546 (2011).

Contact: sirichok@sut.ac.th

ภาคผนวก 4

หนังสือ

Sirichok Jungthawan*, and Sukit Limpijumnong, Graphene Science Handbook, *Chapter 3: Atomic Arrangement and Its Effects on Electronic Structures of Graphene from Tight-Binding Description*, CRC Press, 2016 (in press)

3 Atomic Arrangement and Its Effects on Electronic Structures of Graphene from Tight-Binding Description

Sirichok Jungthawan and Sukit Limpijumnong

CONTENTS

Abstract	37
3.1 Tight-Binding Method	37
3.2 Electronic Structures of Pristine Graphene and Honeycomb Lattice.....	42
3.3 Electronic Structures of Graphene via Brick-Type Lattice.....	46
3.4 Electronic Structures of Graphene Nanoribbons.....	48
3.5 Atomic Arrangement and Its Effects on Electronic Structures of Graphene: A Case of Graphene/Boron Nitride Sheet Superlattices.....	53
3.6 Enumeration Method to Generate Graphene–Alloy Configurations: A Case of Graphene/Boron Nitride Alloys.....	56
Acknowledgments.....	57
References.....	57

ABSTRACT

An exhaustive enumeration method to generate graphene–alloy configurations and the method to calculate or estimate the electronic structures of those configurations will be discussed. The electronic structures of pristine graphene can be qualitatively described by tight-binding method. Tight-binding model is a simple method to understand the contributions of each atomic state. The method is helpful to investigate how chemical bonding, atomic arrangement, and structural symmetry reflect to the electronic structure of a system. Structural stability of monolayer graphene with dopants or impurities is able to be systematically investigated by means of first-principles calculations. However, the method is more expensive than simple tight-binding approximation. Tight-binding method provides an insightful of how the interactions between the constituents influence on the characteristic of electronic structure, which is sensitive to the detailed arrangement of the constituents. Tight-binding calculations of several representative ordering patterns including ribbon, superlattice (SL) or stripe, and scattering arrangements are given to illustrate an idea of how to construct Hamiltonian matrix for such systems. These matrix elements are considered as parameters, which are fitted to reproduce certain properties from experimental data or first-principles calculations. The properties of nanoribbons and superlattices along armchair and zigzag direction have been discussed in the context of the tight-binding approximation, as they provide an informative trend of the electronic properties related to edge modification and inversion symmetry of structure.

3.1 TIGHT-BINDING METHOD

During the past decade, graphene (Castro Neto et al. 2009; Geim and Novoselov 2007; Novoselov et al. 2004, 2005), a single layer of graphite with a planar honeycomb structure as illustrated in Figure 3.1, has been extensively studied because of its astonishing properties that are mostly attributed to quantum phenomena from 2D confinement effects (Novoselov et al. 2004, 2005; Zhou et al. 2006). In a perfect graphene, each carbon atom forms σ -bonds with its three nearest neighbors (sp^2 hybridization). The electronic states near the Fermi energy are dominated by the π and π^* bands, which are derived from the weakly interacting p_z orbitals. The most important characteristic of the electronic structure of graphene is the degenerate states π and π^* at the K point of graphene (hexagonal) Brillouin zone (BZ) (inset of Figure 3.2), making graphene a zero-bandgap semi-metal (Reich et al. 2002; Wallace 1947).

The tight-binding method is an approximation assuming that the wave functions tightly bound to the atoms, so-called “tight-binding,” such that the atomic wave functions can be used as a basis for expanding the crystal wave functions. The method is helpful to investigate how chemical bonding, atomic arrangement, and structural symmetry reflect to the characteristic of electronic structure. This method is the simplest method for computationally calculating band structures. Since each carbon atom forms bonds with its three nearest neighbors, it is assumed that the wave functions of s , p_x , and p_y orbitals are tightly bound to the atoms. The method has been widely used and proven to be efficient for studying this class of materials as summarized in Table 3.1. Generally, suppose

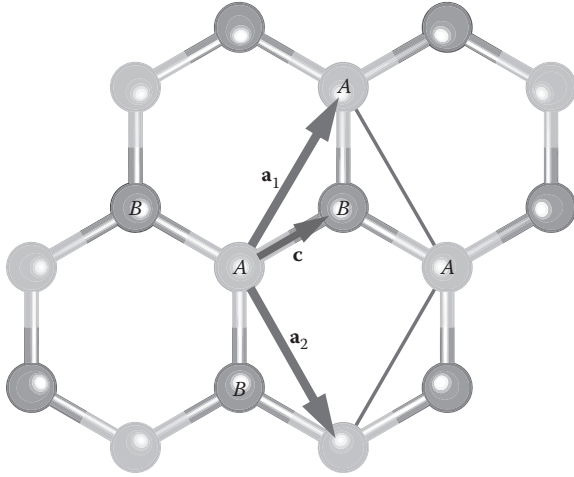


FIGURE 3.1 Crystal structure of honeycomb lattice showing the two sublattices, A and B, in the unit cell and the basis vector $\mathbf{c}$. The primitive unit cell is defined by the primitive lattice vectors $\mathbf{a}_1$ and $\mathbf{a}_2$.

that we start with an atomic wave function, for example, p_z orbital, on a sublattice A (Figure 3.1), which is centered at coordinate $\mathbf{R}_A$,

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{R}_A \rangle = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A). \quad (3.1)$$

$\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ is an atomic wave function associated with this atom. It is assumed that this state interacts with an atomic wave function on a sublattice B (Figure 3.1), which is centered at site $\mathbf{R}_B$,

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{R}_B \rangle = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B). \quad (3.2)$$

These two orbitals dominantly attribute to π and π^* bands near the Fermi level. As long as we consider about the

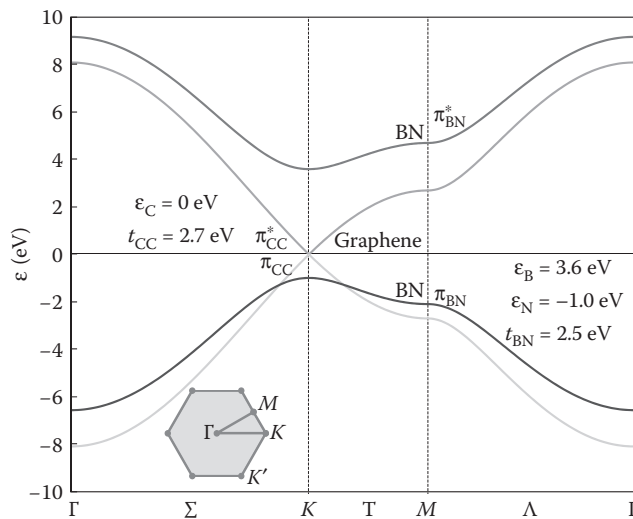


FIGURE 3.2 Band structures of graphene and boron nitride with the first nearest-neighbor interactions. The values of the parameters used in tight-binding calculations are shown. The horizontal line at 0 eV is considered as the Fermi level.

electronic structures near the Fermi level, we can form electronic states that can be used as the basis functions for the crystal wave functions assuming that there are no other orbitals, for example, s , p_x , and p_y orbitals can mix into the states near the Fermi level since the bands that correspond to the dispersion of bonding and antibonding molecular orbital are π and π^* bands. Given that there are two atoms in the unit cell at sublattices A and B, we can construct two Bloch states as

$$| \mathbf{k}_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | \mathbf{R}_i + \mathbf{R} \rangle, \quad (3.3)$$

where $i = A, B$, with the summation running over all the N unit cells in the crystal (the vectors $\mathbf{R}$). It can be verified that these states obey Bloch's theorem. Let $\mathbf{R}'$ be another lattice vector,

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{R}'). \quad (3.4)$$

Then, this state at position $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ is given by

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} + \mathbf{R} | \mathbf{k}_i \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \phi((\mathbf{r} + \mathbf{R}) - \mathbf{R}_i - \mathbf{R}') \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - (\mathbf{R}' - \mathbf{R})) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - (\mathbf{R}' - \mathbf{R})), \end{aligned} \quad (3.5)$$

where $\mathbf{R}' - \mathbf{R}$ is another lattice vector. This leads to

$$\langle \mathbf{r} + \mathbf{R} | \mathbf{k}_i \rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_i \rangle \quad (3.6)$$

that satisfies Bloch's theorem. The crystal eigenstates can be expanded in these two basis functions, $| \mathbf{k}_A \rangle$ and $| \mathbf{k}_B \rangle$. We can construct the approximate crystal eigenstates as

$$| \mathbf{k} \rangle = \sum_i c_i | \mathbf{k}_i \rangle = c_A | \mathbf{k}_A \rangle + c_B | \mathbf{k}_B \rangle, \quad (3.7)$$

where the expansion coefficients c_A and c_B are to be determined. The eigenstates $| \mathbf{k} \rangle$ are normalized by $|c_A|^2 + |c_B|^2 = 1$. We want to find the eigenvalues $\epsilon(\mathbf{k})$ that is exactly the number of bands that we can expect at each $\mathbf{k}$ -point of a Hamiltonian operator $\hat{H}$ such that

$$\hat{H} | \mathbf{k} \rangle = \epsilon(\mathbf{k}) | \mathbf{k} \rangle. \quad (3.8)$$

Inserting the unit operator $\hat{I} = \sum_j | \mathbf{k}_j \rangle \langle \mathbf{k}_j | = | \mathbf{k}_A \rangle \langle \mathbf{k}_A | + | \mathbf{k}_B \rangle \langle \mathbf{k}_B |$ in front of $| \mathbf{k} \rangle$ on both sides of the equation and

TABLE 3.1**Example of Tight-Binding Method Used to Study Electronic Structures of Graphene and Its Derivatives**

System	Main Result	Journal	Author
Artificial graphene	Experimental investigation comparison with tight-binding method	<i>Phys. Rev. B</i> 88, 115437 (2013)	M. Bellec, U. Kuhl, G. Montambaux, and F. Mortessagne (Bellec et al. 2013a,b)
Bent graphene	Modeling graphene bending	<i>Phys. Rev. B</i> 89, 155437 (2014)	I. Nikiforov, E. Dontsova, R. D. James, and T. Dumitrică (Nikiforov et al. 2014)
Biased bilayer Graphene	Gap tunable by electric Field	<i>Phys. Rev. Lett.</i> 99, 216802 (2007)	Eduardo V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos, Johan Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, and A. H. Castro Neto (Castro et al. 2007)
Bilayer graphene	Electronic transmission and conductance	<i>Phys. Rev. B</i> 79, 155402 (2009)	Michaël Barbier, P. Vasilopoulos, F. M. Peeters, and J. Milton Pereira, Jr. (Barbier et al. 2009)
Bilayer graphene	Optical properties	<i>Phys. Rev. B</i> 89, 045419 (2014)	Faris Kadi and Ermin Malic (Kadi and Malic 2014)
Bilayer graphene	Potential difference between the layers and band gap	<i>Phys. Rev. B</i> 74, 161403(R) (2006)	Edward McCann (McCann 2006)
Bilayer graphene	Spin–orbit coupling	<i>Phys. Rev. B</i> 85, 115423 (2012)	S. Konschuh, M. Gmitra, D. Kochan, and J. Fabian (Konschuh et al. 2012)
Bilayer graphene	Theoretical model	<i>Phys. Rev. B</i> 89, 035405 (2014)	Jeil Jung and Allan H. MacDonald (Jung and MacDonald 2014)
Boron-doped graphene field-effect transistors	Transistor characteristics	<i>ACS Nano</i> 6, 7942 (2012)	P. Marconcini, A. Cresti, F. Triozon, G. Fiori, B. Biel, Y. M. Niquet, M. Macucci, and S. Roche (Marconcini et al. 2012)
Bottom-gated bilayer graphene	Tight-binding parameters and gate-voltage-dependent bandgap	<i>Phys. Rev. B</i> 80, 165406 (2009)	A. B. Kuzmenko, I. Crassee, D. van der Marel, P. Blake, and K. S. Novoselov (Kuzmenko et al. 2009)
Deformed GNRs	Electronic structure	<i>J. Chem. Phys.</i> 129, 074704 (2008)	L. Sun, Q. Li, H. Ren, H. Su, Q. W. Shi, and J. Yang (Sun et al. 2008)
Disordered graphene	Experimental investigation comparison with tight-binding method	<i>Phys. Rev. B</i> 87, 035101 (2013)	S. Barkhofen, M. Bellec, U. Kuhl, and F. Mortessagne (Barkhofen et al. 2013)
Few-layer graphene	Quasiparticle dispersion	<i>Phys. Rev. B</i> 78, 205425 (2008)	A. Grüneis, C. Attaccalite, L. Wirtz, H. Shiozawa, R. Saito, T. Pichler, and A. Rubio (Grüneis et al. 2008)
Graphene	Band structure and density of states	<i>Phys. Rev. B</i> 83, 115404 (2011)	C. Bena and L. Simon (Bena and Simon 2011)
Graphene	Intrinsic and Rashba spin-orbit interaction	<i>Phys. Rev. B</i> 74, 165310 (2006)	Hongki Min, J. E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, Leonard Kleinman, and A. H. MacDonald (Min et al. 2006)
Graphene	Phonon-limited electron mobility	<i>J. Appl. Phys.</i> 112, 053702 (2012)	N. Sule and I. Knezevic (Sule and Knezevic 2012)
Graphene	Review article	<i>Rev. Mod. Phys.</i> 81, 109 (2009)	A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim (Castro Neto et al. 2009)
Graphene	Spin–orbit coupling	<i>Phys. Rev. B</i> 82, 245412 (2010)	S. Konschuh, M. Gmitra, and J. Fabian (Konschuh et al. 2010)
Graphene	Vacancy defects	<i>Phys. Rev. B</i> 74, 245411 (2006)	Gun-Do Lee, C. Z. Wang, Euijoon Yoon, Nong-Moon Hwang, and K. M. Ho (Lee et al. 2006)
Graphene	Vacancy defects	<i>Phys. Rev. B</i> 96, 036801 (2006)	Vitor M. Pereira, F. Guinea, J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto (Pereira et al. 2006)
Graphene SL (antidot)	Electronic states	<i>Phys. Rev. B</i> 80, 045410 (2009)	M. Vanević, V. M. Stojanović, and M. Kindermann (Vanević et al. 2009)
Graphene SL (line defect)	Electronic transmission	<i>Phys. Rev. B</i> 86, 045410 (2012)	Lü Xiao-Ling, Liu Zhe, Yao Hai-Bo, Jiang Li-Wei, Gao Wen-Zhu, and Zheng Yi-Song (Xiao-Ling et al. 2012)
Graphene and carbon nanotubes	Analytic expression for the tight-binding dispersion	<i>Phys. Rev. B</i> 66, 035412 (2002)	S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón (Reich et al. 2002)
Graphene and graphite	Electronic structure	<i>Phys. Rev.</i> 71, 622 (1947)	P. R. Wallace (Wallace 1947)

(Continued)

TABLE 3.1 (Continued)**Example of Tight-Binding Method Used to Study Electronic Structures of Graphene and Its Derivatives**

System	Main Result	Journal	Author
Graphene multilayers	Electronic structure	<i>Phys. Rev. B</i> 75, 193402 (2007)	B. Partoens and F. M. Peeters (Partoens and Peeters 2007)
GNRs	Electronic states	<i>Phys. Rev. B</i> 73, 235411 (2006)	L. Brey and H. A. Fertig (Brey and Fertig 2006)
GNRs	Quantum thermal transport properties	<i>Phys. Rev. B</i> 79, 115401 (2009)	J. Lan, J.-S. Wang, C. K. Gan, and S. K. Chin (Lan et al. 2009)
GNRs	Scaling rules for band gap	<i>Phys. Rev. B</i> 97, 216803 (2006)	Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie (Son et al. 2006)
GNRs	Transport model	<i>Phys. Rev. B</i> 81, 245402 (2010)	Y. Hancock, A. Uppstu, K. Salorittu, A. Harju, and M. J. Puska (Hancock et al. 2010)
Graphene nanorods	Transport properties	<i>Nano Lett.</i> 12, 2936 (2012)	J. Jung, Z. Qiao, Q. Niu, and A. H. MacDonald (Jung et al. 2012)
Graphene nanostrips	Effective mass, electron–phonon coupling constant	<i>Phys. Rev. B</i> 77, 115116 (2008)	D. Gunlycke and C. T. White (Gunlycke and White 2008)
Graphene over pillars	Electronic structure	<i>Phys. Rev. B</i> 86, 041405(R) (2012)	M. Neek-Amal, L. Covaci, and F. M. Peeters (Neek-Amal et al. 2012)
Graphene quantum rings	Electronic states	<i>Phys. Rev. B</i> 89, 075418 (2014)	D. R. da Costa, Andrey Chaves, M. Zarenia, J. M. Pereira, Jr., G. A. Farias, and F. M. Peeters (da Costa et al. 2014)
Graphene ribbons	Localized edge state	<i>Phys. Rev. B</i> 54, 17954 (1996)	K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus (Nakada et al. 1996)
Graphene/BN superlattices	Electronic structure	<i>Phys. Rev. B</i> 84, 235424 (2011)	S. Jungthawan, S. Limpijumnong, and J.-L. Kuo (Jungthawan et al. 2011)
Graphene-like lattice	Localized edge state	<i>Phys. Rev. Lett.</i> 110, 033902 (2013)	M. Bellec, U. Kuhl, G. Montambaux, and F. Mortessagne (Bellec et al. 2013a, b)
Graphite	Electronic structure evolution	<i>Phys. Rev. B</i> 74, 075404 (2006)	B. Partoens and F. M. Peeters (Partoens and Peeters 2006)
Graphite ribbons	Electronic states of armchair and zigzag ribbons	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 65, 1920 (1996)	M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe (Fujita et al. 1996)
Nanographite ribbons	Electronic and magnetic properties	<i>Phys. Rev. B</i> 59, 8271 (1999)	K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sigrist (Wakabayashi et al. 1999)
Nitrogen-doped graphene	Electronic properties	<i>Phys. Rev. B</i> 86, 045448 (2012)	Ph. Lambin, H. Amara, F. Ducastelle, and L. Henrard (Lambin et al. 2012)
Strained bilayer graphene	Electronic structure	<i>Phys. Rev. B</i> 85, 125403 (2012)	B. Verberck, B. Partoens, F. M. Peeters, and B. Trauzettel (Verberck et al. 2012)
Strained graphene	Band structure	<i>New J. Phys.</i> 11, 115002 (2009)	R. M. Ribeiro, Vitor M. Pereira, N. M. R. Peres, P. R. Briddon, and A. H. Castro Neto (Ribeiro et al. 2009)
Trilayer graphene	Quasiparticle band structure	<i>Phys. Rev. B</i> 89, 035431 (2014)	Marcos G. Menezes, Rodrigo B. Capaz, and Steven G. Louie (Menezes et al. 2014)
Twisted bilayer graphene	Electronic structure	<i>Phys. Rev. B</i> 82, 121407(R) (2010)	E. Suárez Morell, J. D. Correa, P. Vargas, M. Pacheco, and Z. Barticevic (Suárez Morell et al. 2010)
Twisted bilayer graphene	Electronic structure and quantum Hall effect	<i>Phys. Rev. B</i> 85, 195458 (2012)	Pilkyung Moon and Mikito Koshino (Moon and Koshino 2012)
Twisted bilayer graphene	Optical absorption	<i>Phys. Rev. B</i> 87, 205404 (2013)	Pilkyung Moon and Mikito Koshino (Moon and Koshino 2013)
Twisted bilayer graphene	van Hove singularities	<i>Phys. Rev. Lett.</i> 109, 196802 (2012)	I. Brihuega, P. Mallet, H. González-Herrero, G. Trambly de Laissardière, M. M. Ugeda, L. Magaud, J. M. Gómez-Rodríguez, F. Ynduráin, and J.-Y. Veuillen (Brihuega et al. 2012)
Twisted graphene flakes	Electronic structure	<i>Phys. Rev. B</i> 87, 075433 (2013)	W. Landgraf, S. Shallcross, K. Türschmann, D. Weckbecker, and O. Pankratov (Landgraf et al. 2013)
Twisted trilayer graphene	Electronic properties	<i>Phys. Rev. B</i> 87, 125414 (2013)	E. Suárez Morell, M. Pacheco, L. Chico, and L. Brey (Suárez Morell et al. 2013)
Uniaxial strain in graphene	Electronic structure	<i>Phys. Rev. B</i> 80, 045401 (2009)	Vitor M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres (Pereira et al. 2009)

multiplying by $\langle \mathbf{k}_i |$, where $i = A, B$, we can write this equation in the form

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_i | \hat{H} \left(\sum_j |\mathbf{k}_j\rangle \langle \mathbf{k}_j| \right) | \mathbf{k} \rangle &= \varepsilon(\mathbf{k}) \langle \mathbf{k}_i | \left(\sum_j |\mathbf{k}_j\rangle \langle \mathbf{k}_j| \right) | \mathbf{k} \rangle, \\ \sum_j \left(\langle \mathbf{k}_i | \hat{H} | \mathbf{k}_j \rangle \langle \mathbf{k}_j | \mathbf{k} \rangle \right) &= \varepsilon(\mathbf{k}) \sum_j \left(\langle \mathbf{k}_i | \mathbf{k}_j \rangle \langle \mathbf{k}_j | \mathbf{k} \rangle \right), \\ \sum_j \left[\langle \mathbf{k}_i | \hat{H} | \mathbf{k}_j \rangle - \varepsilon(\mathbf{k}) \langle \mathbf{k}_i | \mathbf{k}_j \rangle \right] \langle \mathbf{k}_j | \mathbf{k} \rangle &= 0, \\ \sum_j \left[H_{ij} - \varepsilon(\mathbf{k}) \langle \mathbf{k}_i | \mathbf{k}_j \rangle \right] c_j &= 0. \end{aligned} \quad (3.9)$$

In order to solve this system of linear equations, we need to evaluate $\langle \mathbf{k}_i | \mathbf{k}_j \rangle$

$$\langle \mathbf{k}_i | \mathbf{k}_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}', \mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'' - \mathbf{R}')} \langle \mathbf{R}_i + \mathbf{R}' | \mathbf{R}_j + \mathbf{R}'' \rangle. \quad (3.10)$$

It is obvious that $\mathbf{R}'' - \mathbf{R}'$ is another lattice vector. We can define $\mathbf{R}'' - \mathbf{R}' = \mathbf{R}$ given that

$$\langle \mathbf{k}_i | \mathbf{k}_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}', \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{R}_i + \mathbf{R}' | \mathbf{R}_j + \mathbf{R} + \mathbf{R}' \rangle. \quad (3.11)$$

The integral $\langle \mathbf{R}_i + \mathbf{R}' | \mathbf{R}_j + \mathbf{R} + \mathbf{R}' \rangle = \langle \mathbf{R}_i | \mathbf{R}_j + \mathbf{R} \rangle$ is independent to the lattice vectors $\mathbf{R}'$ because the relative position between $\mathbf{R}_i$ and $\mathbf{R}_j + \mathbf{R}$ is unchanged under the same translation vector $\mathbf{R}'$. The summation over the lattice vectors $\mathbf{R}'$ will cancel with the factor $1/N$ because there is no explicit dependence on $\mathbf{R}'$ so that

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_i | \mathbf{k}_j \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}', \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{R}_i | \mathbf{R}_j + \mathbf{R} \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{R}_i | \mathbf{R}_j + \mathbf{R} \rangle. \end{aligned} \quad (3.12)$$

In the framework of the tight-binding approximation, the overlap integral $\langle \mathbf{R}_i | \mathbf{R}_j + \mathbf{R} \rangle$ is nonzero only for the same orbital on the same atom, that is, only for $i = j$ and $\mathbf{R} = 0$, therefore,

$$\langle \mathbf{k}_i | \mathbf{k}_j \rangle = \langle \mathbf{R}_i | \mathbf{R}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.13)$$

The two basis functions, $|\mathbf{k}_A\rangle$ and $|\mathbf{k}_B\rangle$, are orthogonal. With this approximation, Equation 3.9 can be written as

$$\sum_j [H_{ij} - \varepsilon(\mathbf{k}) \delta_{ij}] c_j = 0 \quad (3.14)$$

with

$$H_{ij} = \langle \mathbf{k}_i | \hat{H} | \mathbf{k}_j \rangle. \quad (3.15)$$

This system of equations can have nonzero solutions only if its determinant vanishes,

$$\det[H_{ij} - \varepsilon(\mathbf{k}) \delta_{ij}] = 0. \quad (3.16)$$

This is known as the secular or characteristic equation. The Hamiltonian matrix $H_{ij} = \langle \mathbf{k}_i | \hat{H} | \mathbf{k}_j \rangle$ is $N \times N$ matrix, where N is the number of basis functions used for expanding the crystal eigenstates. Alternatively, the eigenvalues can be obtained by directly diagonalizing the Hamiltonian matrix with all the known values of elements H_{ij} . The eigenvalues of a symmetric matrix are real. The solutions of this equation yield N eigenvalues $\varepsilon_1(\mathbf{k})$, $\varepsilon_2(\mathbf{k})$, ..., $\varepsilon_N(\mathbf{k})$, which are exactly the number of bands that we can expect for each value of $\mathbf{k}$.

The Hamiltonian matrix elements H_{ij} between atomic states can be obtained by

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_i | \hat{H} | \mathbf{k}_j \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}', \mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'' - \mathbf{R}')} \langle \mathbf{R}_i + \mathbf{R}' | \hat{H} | \mathbf{R}_j + \mathbf{R}'' \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}', \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{R}_i + \mathbf{R}' | \hat{H} | \mathbf{R}_j + \mathbf{R} + \mathbf{R}' \rangle \\ \langle \mathbf{k}_i | \hat{H} | \mathbf{k}_j \rangle &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{R}_i | \hat{H} | \mathbf{R}_j + \mathbf{R} \rangle. \end{aligned} \quad (3.17)$$

At this point, an important approximation in the framework of the tight-binding method is introduced by taking the Hamiltonian matrix elements to be nonzero only if: (i) the orbital is on the same atom, that is, for $i = j$ and $\mathbf{R} = 0$,

$$\langle \mathbf{k}_i | \hat{H} | \mathbf{k}_j \rangle = \langle \mathbf{R}_i | \hat{H} | \mathbf{R}_j \rangle = \varepsilon_i \delta_{ij}, \quad (3.18)$$

where the diagonal elements ε_i are referred to as the onsite energies or the energy offset for an atom at site i , or (ii) the orbital is on atoms at nearest-neighbor sites located at $\mathbf{c}_{NN}$,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_i | \hat{H} | \mathbf{k}_j \rangle &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{R}_i | \hat{H} | \mathbf{R}_j + \mathbf{R} \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} t_{ij} \langle \mathbf{R}_i | \mathbf{R}_j + \mathbf{R} + \mathbf{c}_{NN} \rangle, \end{aligned} \quad (3.19)$$

that is, $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_j + \mathbf{R} + \mathbf{c}_{NN}$. The summation running over all $\mathbf{R}$ will be nonzero when the nearest neighbors are in the same unit cell ($\mathbf{R} = 0$) or when they are across unit cells ($\mathbf{R}$ is a

combination of the primitive lattice vectors). The t_{ij} is referred to as the hopping integral between atoms at sites i and j . A range of nearest-neighbor sites can be included into hopping elements (Equation 3.19) for better description of Hamiltonian matrix but more hopping integrals t_{ij} have to be included to evaluate the matrix elements. In practice, we can consider ϵ_i and t_{ij} as parameters or we can even consider all the matrix elements as parameters as well. In both cases, these parameters are fitted to reproduce certain properties from experimental data or first-principles calculations. Then these parameters can be used to calculate other properties. Alternatively, these parameters can be used as variables to investigate a change to the characteristic of electronic structure under influence of that parameter, that is, ϵ_i , t_{ij} .

The Hamiltonian matrix elements H_{ij} in Equation 3.15 can be obtained by another form of Hamiltonian that is defined as

$$\hat{H} = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i - \sum_{i,j} t_{ij} (a_i^\dagger a_j + \text{h.c.}), \quad (3.20)$$

where ϵ_i is the site energy for an atom at site i , t_{ij} is the hopping integral between atoms at sites i and j , and $a_i^\dagger$ and a_i are the creation and annihilation operators, respectively, of π -electron at site i . By this definition, $a_i^\dagger$ is equivalent to an atomic state $|\mathbf{R}_i\rangle$, and a_i is equivalent to an atomic state $\langle\mathbf{R}_i|$. j represents the index of summation that is taken over only the nearest neighbors of interest, typically first neighbors, with truncation of farther neighbors. The interactions with farther neighbors, higher-order correction, are ignored for simplicity in most qualitative interpretations. The abbreviation “h.c.” stands for Hermitian conjugate of the term $a_i^\dagger a_j$. Tight-binding method provides an insightful of how the interactions between the constituents influence on the electronic structures.

3.2 ELECTRONIC STRUCTURES OF PRISTINE GRAPHENE AND HONEYCOMB LATTICE

The lattice structure of graphene contains two sublattices per primitive unit cell as shown in Figure 3.1. The primitive unit cell is defined by the primitive lattice vectors,

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \quad \text{and} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y}, \quad (3.21)$$

where a is a lattice constant of graphene. With this choice of lattice vectors, the reciprocal primitive lattice vectors are given by

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{y} \right) \quad \text{and} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\hat{x} - \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{y} \right). \quad (3.22)$$

The lattice vectors $\mathbf{R}$ are formed by all possible combinations of lattice vectors

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2, \quad (3.23)$$

where n_1 and n_2 are integers. The lattice vectors connect all equivalent points in space. The two sublattices are usually referred to as sublattice “A” and “B” which are indicated by different colors in Figure 3.1. Given that there are two atoms that are located at the two sublattices in the primitive unit cell. Suppose that we choose the position of sublattice A to be at lattice point $\mathbf{R}_A$, then sublattice B will be located at $\mathbf{R}_B = \mathbf{R}_A + \mathbf{c}$ with the basis vector

$$\mathbf{c} = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2. \quad (3.24)$$

The electronic structures of pristine graphene can be qualitatively described by tight-binding model. The Hamiltonian is defined as

$$\hat{H} = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i - \sum_{i,j} t_{ij} (a_i^\dagger a_j + \text{h.c.}). \quad (3.25)$$

For simplicity, let us start by considering only the hopping integral or the interactions from first nearest neighbors. The summation is taken over only the first nearest neighbors. The interactions with farther neighbors are ignored for a moment. In the unit cell as shown in Figure 3.1, sublattice A is surrounded by three neighbors which are located at $\mathbf{R}_B \equiv \mathbf{R}_A + \mathbf{c}$, $\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1$, and $\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$. Likewise, sublattice B is surrounded by three neighbors, which are located at $\mathbf{R}_A$, $\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1$, and $\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$. Therefore, the Hamiltonian in Equation 3.25 can be explicitly written as

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mathbf{R}} (\epsilon_A |\mathbf{R}_A\rangle \langle \mathbf{R}_A| + \epsilon_B |\mathbf{R}_B\rangle \langle \mathbf{R}_B|) \\ & - t_{AB} \sum_{\mathbf{R}} (|\mathbf{R}_A\rangle \langle \mathbf{R}_B| + |\mathbf{R}_A\rangle \langle \mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1| + |\mathbf{R}_A\rangle \langle \mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|) \\ & - t_{AB} \sum_{\mathbf{R}} (|\mathbf{R}_B\rangle \langle \mathbf{R}_A| + |\mathbf{R}_B\rangle \langle \mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1| + |\mathbf{R}_B\rangle \langle \mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2|), \end{aligned} \quad (3.26)$$

where $|\mathbf{R}_A\rangle$ and $|\mathbf{R}_B\rangle$ are the π atomic states associated with the atoms at sublattices A and B, respectively. ϵ_A and ϵ_B are the site energies for an atom at sites A and B, respectively. t_{AB} is the hopping integral between atoms at sites A and B. To evaluate the Hamiltonian matrix elements in Equation 3.15, we need to use two bases for expansion of the crystal wave functions which obey Bloch's theorem. These bases are given by Equation 3.3,

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}_A\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}_A + \mathbf{R}\rangle \quad \text{and} \quad |\mathbf{k}_B\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}_B + \mathbf{R}\rangle, \end{aligned} \quad (3.27)$$

with the summation running over all the N unit cells in the crystal (the vectors $\mathbf{R}$), since the Hamiltonian matrix as a function of $\mathbf{k}$ is defined by

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \langle \mathbf{k}_A | \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle & \langle \mathbf{k}_A | \hat{H} | \mathbf{k}_B \rangle \\ \langle \mathbf{k}_B | \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle & \langle \mathbf{k}_B | \hat{H} | \mathbf{k}_B \rangle \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

or

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{bmatrix}. \quad (3.29)$$

The Hamiltonian matrix elements can be evaluated by using,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_A | &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{R}_A + \mathbf{R} | \quad \text{and} \\ \langle \mathbf{k}_B | &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{R}_B + \mathbf{R} |. \end{aligned} \quad (3.30)$$

The first diagonal matrix element $H_{AA} = \langle \mathbf{k}_A | \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle$ is given by

$$\begin{aligned} \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle &= \sum_{\mathbf{R}} \left(\varepsilon_A | \mathbf{R}_A \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} \langle \mathbf{R}_A | \mathbf{R}_A \rangle \right) \\ &\quad - t_{BA} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_B \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} \langle \mathbf{R}_A | \mathbf{R}_A \rangle \right) \\ &\quad - t_{BA} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_B \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} \langle \mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1 | \mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1 \rangle \right) \\ &\quad - t_{BA} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_B \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \langle \mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 | \mathbf{R}_A \right. \\ &\quad \left. + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \rangle \right). \end{aligned} \quad (3.31)$$

The overlap integral $\langle \mathbf{R}_i | \mathbf{R}_j \rangle = \delta_{ij}$ is nonzero only for the same orbital on the same atom, that is, only for $i = j$; hence

$$\begin{aligned} \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle &= \sum_{\mathbf{R}} \left(\varepsilon_A | \mathbf{R}_A \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} \right) - t_{BA} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_B \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} \right) \\ &\quad - t_{BA} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_B \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} \right) \\ &\quad - t_{BA} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_B \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \right). \end{aligned} \quad (3.32)$$

The element $H_{AA} = \langle \mathbf{k}_A | \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle$ is

$$\langle \mathbf{k}_A | \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle = \sum_{\mathbf{R}} \left(\varepsilon_A \frac{1}{N} \langle \mathbf{R}_A | \mathbf{R}_A \rangle \right) = \varepsilon_A \sum_{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{N} \right) = \varepsilon_A. \quad (3.33)$$

By using Equations 3.30 and 3.32, the off-diagonal element $H_{BA} = \langle \mathbf{k}_B | \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle$ is given by

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_B | \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle &= -t_{BA} \sum_{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{N} \langle \mathbf{R}_B | \mathbf{R}_B \rangle + \frac{1}{N} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} \langle \mathbf{R}_B | \mathbf{R}_B \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{N} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \langle \mathbf{R}_B | \mathbf{R}_B \rangle \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_B | \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle &= -t_{BA} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} (1 + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}) \\ &= -t_{AB} (1 + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Similarly, the second diagonal matrix element $H_{BB} = \langle \mathbf{k}_B | \hat{H} | \mathbf{k}_B \rangle$ can be evaluated, by first considering

$$\begin{aligned} \hat{H} | \mathbf{k}_B \rangle &= \sum_{\mathbf{R}} \left(\varepsilon_B | \mathbf{R}_B \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} \langle \mathbf{R}_B | \mathbf{R}_B \rangle \right) \\ &\quad - t_{AB} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_A \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} \langle \mathbf{R}_B | \mathbf{R}_B \rangle \right) \\ &\quad - t_{AB} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_A \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} \langle \mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1 | \mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1 \rangle \right) \\ &\quad - t_{AB} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_A \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \langle \mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 | \mathbf{R}_B \right. \\ &\quad \left. - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 \rangle \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{H} | \mathbf{k}_B \rangle &= \sum_{\mathbf{R}} \left(\varepsilon_B | \mathbf{R}_B \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} \right) - t_{AB} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_A \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} \right) \\ &\quad - t_{AB} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_A \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} \right) \\ &\quad - t_{AB} \sum_{\mathbf{R}} \left(| \mathbf{R}_A \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \right). \end{aligned} \quad (3.35)$$

The element $H_{BB} = \langle \mathbf{k}_B | \hat{H} | \mathbf{k}_B \rangle$ is

$$\langle \mathbf{k}_B | \hat{H} | \mathbf{k}_B \rangle = \sum_{\mathbf{R}} \left(\varepsilon_B \frac{1}{N} \langle \mathbf{R}_B | \mathbf{R}_B \rangle \right) = \varepsilon_B \sum_{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{N} \right) = \varepsilon_B. \quad (3.36)$$

By using Equations 3.30 and 3.35, the off-diagonal element $H_{AB} = \langle \mathbf{k}_A | \hat{H} | \mathbf{k}_B \rangle$ is given by

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_A | \hat{H} | \mathbf{k}_B \rangle &= -t_{AB} \sum_{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{N} \langle \mathbf{R}_A | \mathbf{R}_A \rangle + \frac{1}{N} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} \langle \mathbf{R}_A | \mathbf{R}_A \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{N} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \langle \mathbf{R}_A | \mathbf{R}_A \rangle \right), \\ \langle \mathbf{k}_A | H | \mathbf{k}_B \rangle &= -t_{AB} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \left(1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \right) \\ &= -t_{AB} \left(1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \right). \end{aligned} \quad (3.37)$$

Therefore, the Hamiltonian matrix is

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \epsilon_A & -t_{AB} \left(1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \right) \\ -t_{AB} \left(1 + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \right) & \epsilon_B \end{bmatrix}. \quad (3.38)$$

In this matrix, one can readily understand that the diagonal elements H_{AA} and H_{BB} are the energies at the atomic site called “onsite energy” or the energy offset for an atom at sites A and B . The H_{AB} is the interaction from atom at B sublattices to the atom at sublattice A , or vice versa for H_{BA} . Notice that, the Hamiltonian matrix is a Hermitian matrix that has two real eigenvalues for each value of $\mathbf{k}$. The solutions to this Hamiltonian can be obtained by diagonalizing the Hamiltonian or from the secular equation

$$\begin{aligned} \det[\hat{H}(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k})\mathbf{I}] &= 0, \\ \begin{vmatrix} H_{AA} - \epsilon(\mathbf{k}) & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - \epsilon(\mathbf{k}) \end{vmatrix} &= 0, \end{aligned} \quad (3.39)$$

which is

$$[H_{AA} - \epsilon(\mathbf{k})][H_{BB} - \epsilon(\mathbf{k})] - H_{AB}H_{BA} = 0 \quad (3.40)$$

having solutions

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[(H_{AA} + H_{BB}) \pm \sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4H_{AB}H_{BA}} \right] \quad (3.41)$$

or

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[\epsilon_A + \epsilon_B \pm \sqrt{(\epsilon_A - \epsilon_B)^2 + 4t_{AB}^2 \left(1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \right)} \right], \quad (3.42)$$

where the multiplication

$$\begin{aligned} (1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}) (1 + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}) &= 3 + 2\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) \\ &\quad + 2\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) \\ &\quad + 2\cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2). \end{aligned} \quad (3.43)$$

With $\mathbf{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y}$ and the lattice vectors defined by Equation 3.21, we can evaluate product of

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 &= \frac{1}{2} k_x a + \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a, \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 &= \frac{1}{2} k_x a - \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a, \\ \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) &= k_x a. \end{aligned} \quad (3.44)$$

For simplicity, we can define

$$f(\mathbf{k}) = 2\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + 2\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + 2\cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2). \quad (3.45)$$

For a simple nearest-neighbor tight-binding model, one obtains the dispersion relation (Reich et al. 2002; Wallace 1947)

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[\epsilon_A + \epsilon_B \pm \sqrt{(\epsilon_A - \epsilon_B)^2 + 4t_{AB}^2 [3 + f(\mathbf{k})]} \right]. \quad (3.46)$$

If the atom at sublattice A is identical to the atom at sublattice B ($\epsilon_A = \epsilon_B \equiv \epsilon$ and $t_{AB} \equiv t$), then the above equation will get reduced to

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon \pm t\sqrt{3 + f(\mathbf{k})}. \quad (3.47)$$

Here, the atoms at sites A and B are carbon atoms; we can choose the energy offset $\epsilon = 0$. The value of ϵ and t are found by fitting experimental data or first-principles calculations. In practice, ϵ and t are adjusted to reproduce a good description of π bands at the K point. Based on the first-principles calculations, a typical value of $\epsilon = 0$ eV and $t = 2.7$ eV are used (Reich et al. 2002). With this choice of reciprocal lattice vectors in Equation 3.22, we can plot the electronic structures of graphene, Equation 3.47, as illustrated in Figure 3.2 within the first BZ as shown in the inset. The band structure of graphene is plotted along $\Gamma - K - M - \Gamma$ directions. The lines connecting the high symmetry points, $\Gamma - K - M - \Gamma$, are defined by

$$\begin{aligned} \Sigma &= \left[\frac{2k}{3}, 0 \right], \\ \Gamma &= \left[\frac{2}{3}(1-k) + \frac{k}{2}, \frac{k}{2\sqrt{3}} \right], \\ \Lambda &= \left[\frac{1}{2}(1-k), \frac{1}{2\sqrt{3}}(1-k) \right]. \end{aligned} \quad (3.48)$$

where $0 \leq k \leq 1$ and the unit along these paths is in the unit of $2\pi/a$. In the case that the atom at sublattice A is equivalent to the atom at sublattice B , there will be doubly degenerate energy levels at the K point or at the six corners of the hexagonal BZ, so-called Dirac point (Zhou et al. 2006). Among the six Dirac points, only two are independent denoted by K and K' in the inset of Figure 3.2, where the others are related to K and K' by a combination of the reciprocal lattice vectors in Equation 3.22. This characteristic is strongly related to the inversion symmetry of crystal structure, where the inversion center is located between the two sublattices, such that the doubly degenerate levels at the K point will always be presented in other atomic species as well, for example, silicene (Şahin et al. 2009). If the atom at sublattice A is different from the atom at sublattice B , the degeneracy is lifted as in the case of hexagonal form of boron nitride (h -BN) (Pease 1952). The band structures of h -BN can be calculated from Equation 3.46 with the onsite energies of boron $\varepsilon_B = 3.6$ eV and nitrogen $\varepsilon_N = -1.0$ eV, and the hopping integral $t_{BN} = 2.5$ eV, where the values of all parameters are found by fitting first-principles calculations (Jungthawan et al. 2011). The difference between the two sublattices creates a direct bandgap instead of doubly degenerate levels at K point in h -BN. The bandgap of graphene can be created by several approaches (Peng and Ahuja 2008), one of which is to break the equivalence of A and B sublattices. This simple model clearly shows that the equivalence of A and B sublattices is crucial to electronic structures of honeycomb structure.

A higher-order correction can be made by including the interactions from second nearest neighbors. The Hamiltonian in Equation 3.25 can be written as the Hamiltonian with the interactions from first nearest neighbors $\hat{H}_{1NN}$, given by Equation 3.26, plus the Hamiltonian with the interactions from second nearest neighbors $\hat{H}_{2NN}$. From the unit cell in Figure 3.1, sublattice A is surrounded by six neighbors which are located at $\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1$, $\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$, $\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_2$, $\mathbf{R}_A - \mathbf{a}_1$, $\mathbf{R}_A - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$, and $\mathbf{R}_A - \mathbf{a}_2$. Likewise, the second neighbors of sublattice B are located at $\mathbf{R}_B + \mathbf{a}_1$, $\mathbf{R}_B + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$, $\mathbf{R}_B + \mathbf{a}_2$, $\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1$, $\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$, and $\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_2$. Therefore, the Hamiltonian up to the second neighbor interactions $\hat{H}_{2NN}$ can be explicitly written as

$$\begin{aligned} \hat{H}_{2NN} = & -t'_A \sum_{\mathbf{R}} \left(\begin{aligned} & |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2| \\ & + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A - \mathbf{a}_1| \\ & + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A - \mathbf{a}_2| \end{aligned} \right) \\ & -t'_B \sum_{\mathbf{R}} \left(\begin{aligned} & |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B + \mathbf{a}_1| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2| \\ & + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B + \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1| \\ & + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_2| \end{aligned} \right). \end{aligned} \quad (3.49)$$

t'_A and t'_B are the hopping integrals between corresponding second neighbors and atoms at sites A and B , respectively. The second neighbors Hamiltonian is corresponding to the interactions between the same atomic species with a

translation with lattice vector $\mathbf{R}$. This correction will affect only on the diagonal elements, that is, H_{AA} and H_{BB} . The off-diagonal elements, that is, H_{AB} and H_{BA} , will be the same as the matrix in Equation 3.38. In this case, the first diagonal matrix element $H_{AA} = \langle \mathbf{k}_A | \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle$ is given by

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_A | \hat{H} | \mathbf{k}_A \rangle &= \varepsilon_A - t'_A \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} \right. \\ &\quad \left. + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} \right) \\ &= \varepsilon_A - t'_A \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} \right. \\ &\quad \left. + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \right) \\ &= \varepsilon_A - 2t'_A [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) \\ &\quad + \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)]. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Similarly, the second diagonal matrix element $H_{BB} = \langle \mathbf{k}_B | \hat{H} | \mathbf{k}_B \rangle$ is given by

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_B | \hat{H} | \mathbf{k}_B \rangle &= \varepsilon_B - t'_B \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} \right. \\ &\quad \left. + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} \right) \\ &= \varepsilon_B - t'_B \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} \right. \\ &\quad \left. + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \right) \\ &= \varepsilon_B - 2t'_B [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) \\ &\quad + \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)]. \end{aligned} \quad (3.51)$$

With these forms of the diagonal elements, we can construct the Hamiltonian matrix, Equation 3.29, for each value of $\mathbf{k}$,

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \varepsilon_A - 2t'_A [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)], \\ H_{AB} &= -t_{AB} (1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}), \\ H_{BA} &= -t_{AB} (1 + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}), \\ H_{BB} &= \varepsilon_B - 2t'_B [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)], \end{aligned} \quad (3.52)$$

and obtain the solutions by Equation 3.41. If the atom at sublattice A is identical to the atom at sublattice B ($t'_A = t'_B \equiv t'$), then the solution is

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_{1NN}(\mathbf{k}) - 2t' [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)] \quad (3.53)$$

or

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon \pm t\sqrt{3+f(\mathbf{k})} - t'f(\mathbf{k}), \quad (3.54)$$

where $\varepsilon_{1NN}(\mathbf{k})$ is the dispersion relation from first neighbors interactions in Equation 3.47. $f(\mathbf{k})$ is a function of $\mathbf{k}$ defined by Equation 3.45. According to Reich et al. (2002), the value of t' for graphene is in the range of $-0.2t \leq t' \leq -0.02t$ depending on the parameterization of ε and t . This second neighbor interaction $t' \neq 0$ is responsible for asymmetric feature of the π and π^* bands as shown in Figure 3.3.

The Hamiltonian with third nearest-neighbor interactions $\hat{H}_{3NN}$ can be made by considering the unit cell in Figure 3.1. Sublattice A is surrounded by three neighbors which are located at $\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_2$, $\mathbf{R}_B + \mathbf{a}_2$, and $\mathbf{R}_B - 2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$. Likewise, the third neighbors of sublattice B are located at $\mathbf{R}_A - \mathbf{a}_2$, $\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_2$, and $\mathbf{R}_A + 2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$. Therefore, the Hamiltonian up to the third neighbors $\hat{H}_{3NN}$ is given by

$$\begin{aligned} H_{3NN} = & -t_A'' \sum_{\mathbf{R}} (|\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_B + \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_B - 2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|) \\ & -t_B'' \sum_{\mathbf{R}} (|\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_A - \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_A + 2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2|). \end{aligned} \quad (3.55)$$

t_A'' and t_B'' are the hopping integrals between corresponding third neighbors and atoms at sites A and B , respectively. The third neighbors Hamiltonian is corresponding to the interactions between different atomic species. This correction will affect the off-diagonal elements, that is, H_{AB} and H_{BA} , in

Equation 3.52. The correction to the third nearest-neighbor interactions is given by the product of $\langle\mathbf{k}_A|\hat{H}_{3NN}|\mathbf{k}_B\rangle$ and $\langle\mathbf{k}_B|\hat{H}_{3NN}|\mathbf{k}_A\rangle$, which are

$$\langle\mathbf{k}_A|\hat{H}_{3NN}|\mathbf{k}_B\rangle = -t_A'' \left(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} \right) \quad (3.56)$$

and

$$\langle\mathbf{k}_B|\hat{H}_{3NN}|\mathbf{k}_A\rangle = -t_B'' \left(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} \right). \quad (3.57)$$

With these corrections to the Hamiltonian matrix elements in Equation 3.52, all the elements in Equation 3.29 are given by

$$H_{AA} = \varepsilon_A - 2t_A' [\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1) + \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2) + \cos\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)],$$

$$\begin{aligned} H_{AB} = & -t_{AB} (1 + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}) \\ & -t_A'' (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}), \end{aligned}$$

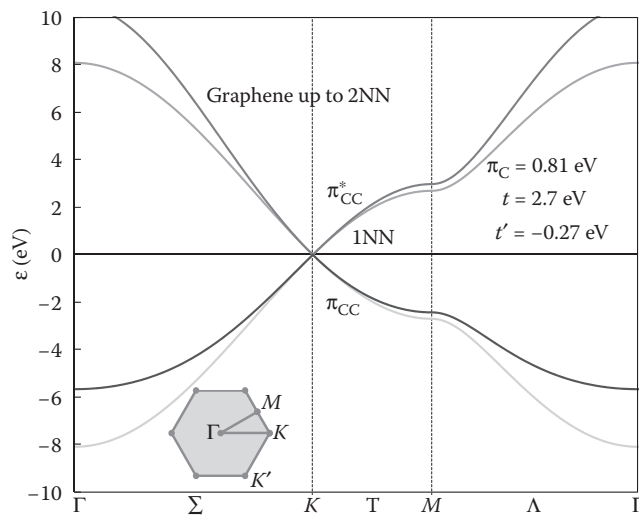
$$\begin{aligned} H_{BA} = & -t_{AB} (1 + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}) \\ & -t_B'' (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}), \end{aligned}$$

$$H_{BB} = \varepsilon_B - 2t_B' [\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1) + \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2) + \cos\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)]. \quad (3.58)$$

If the atom at sublattice A is identical to the atom at sublattice B , we can let $t_A'' = t_B'' \equiv t''$. The eigenvalues of this matrix can be obtained by Equation 3.41 for each value of $\mathbf{k}$. Usually, the second and third neighbor interactions are not significant and generally ignored. However, the change in these interactions can substantially affect the band structure. The value of t' and t'' can change the number of Dirac points, their position, and their properties in graphene and graphene-related materials (Bena and Simon 2011). It is interesting to note that the simple first nearest-neighbors tight-binding results give a reasonable feature at the band edge near K point. Hence, for the larger system, first nearest-neighbor interactions will be our main focus.

3.3 ELECTRONIC STRUCTURES OF GRAPHENE VIA BRICK-TYPE LATTICE

The honeycomb lattice structure can be simplified by performing a lattice transformation to the brick-type lattice structure (Wakabayashi et al. 1999) as shown in Figure 3.4. In this model, the direction of each bond is aligned into two perpendicular axes. This transformation can be considered as a distorted honeycomb lattice under the influence of compression in $\hat{y}$ direction together with extension in $\hat{x}$ direction. The topology of brick-type lattice is still similar to honeycomb lattice but with different lattice vectors. This transformation



Q3 **FIGURE 3.3** Band structures of graphene in comparison with the first and second nearest-neighbor interactions. The values of the parameters used in tight-binding calculations are shown. The horizontal line at 0 eV is considered as the Fermi level.

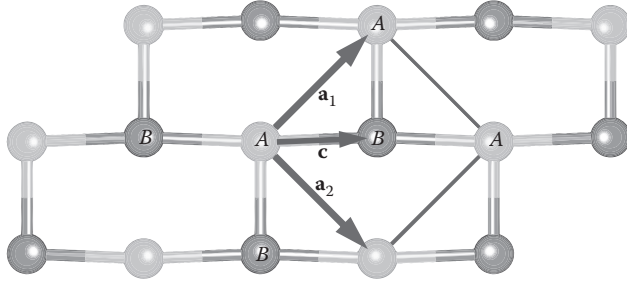


FIGURE 3.4 Crystal structure of brick-type lattice that is a transformation from honeycomb lattice showing sublattices *A* and *B* in the unit cell and the basis vector *c*. The primitive unit cell is defined by the primitive lattice vectors *a*₁ and *a*₂.

reduces complexity in the investigation of electronic states near the Fermi energy when considering the overlap between each orbital, that is, *s*, *p_x*, *p_y*, and *p_z*. The unit cell of brick-type lattice contains two sublattices per primitive unit cell as shown in Figure 3.4. The primitive unit cell are defined by the primitive lattice vector

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}a\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{2}}a\hat{y} \quad \text{and} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{y}\right), \quad (3.59)$$

where *a* is a lattice constant. With this choice of lattice vectors, the reciprocal primitive lattice vectors are given by

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{y}\right) \quad \text{and} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{y}\right). \quad (3.60)$$

The Hamiltonian based on the tight-binding model (with second nearest-neighbor interactions) is defined as

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mathbf{R}} (\epsilon_A |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A| + \epsilon_B |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B|) \\ & - t_{AB} \sum_{\mathbf{R}} \begin{pmatrix} |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_B| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_A| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2| \end{pmatrix} \\ & - t'_A \sum_{\mathbf{R}} \begin{pmatrix} |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A - \mathbf{a}_1| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A - \mathbf{a}_2| \end{pmatrix} \\ & - t'_B \sum_{\mathbf{R}} \begin{pmatrix} |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B + \mathbf{a}_1| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B + \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_2| \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.61)$$

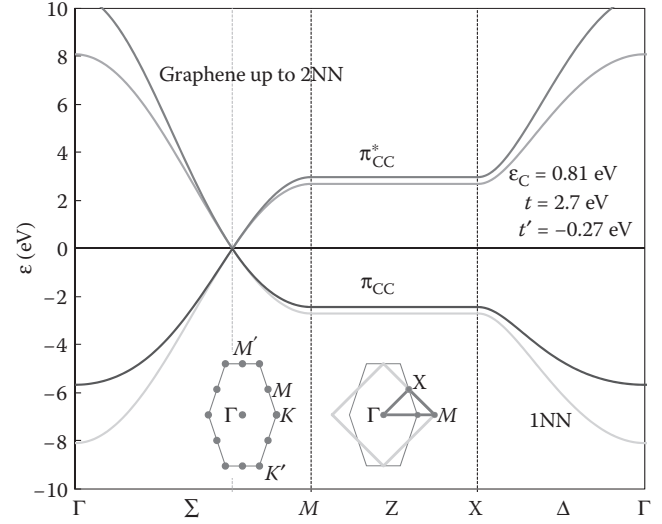


FIGURE 3.5 Band structures of graphene in brick-type lattice in comparison with the first and second nearest-neighbor interactions. The values of the parameters used in tight-binding calculations are shown. The horizontal line at 0 eV is considered as the Fermi level.

where $|\mathbf{R}_A\rangle$ and $|\mathbf{R}_B\rangle$ are the π atomic states associated with the atoms at *A* and *B* sublattices, respectively. We can use the two bases in Equation 3.27 for expansion of the crystal wave functions yielding the similar result to Equation 3.54 if the atom at sublattice *A* is identical to the atom at sublattice *B* ($t'_A = t'_B$). With the reciprocal lattice vectors in Equation 3.60, we can plot the band structures of this system along high symmetry lines connecting the $\Gamma - M - X - \Gamma$ points as shown in Figure 3.5 within the first BZ as illustrated in the inset of Figure 3.5. These paths are defined by

$$\begin{aligned} \Sigma &= \left[\frac{k}{\sqrt{2}}, 0 \right], \\ Z &= \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(1-k) + \frac{k}{2\sqrt{2}}, \frac{k}{2\sqrt{2}} \right], \\ \Delta &= \left[\frac{1}{2\sqrt{2}}(1-k), \frac{1}{2\sqrt{2}}(1-k) \right], \end{aligned} \quad (3.62)$$

with the unit of $2\pi/a$ and $0 \leq k \leq 1$. The same set of parameters used in Figure 3.3 is applied to calculate the dispersion relation $\epsilon(\mathbf{k})$ obtained from Equation 3.54 giving the band structures of graphene in brick-type lattice as shown in Figure 3.5. The first BZ of the reciprocal lattices in Equation 3.60 is a square shape as shown in the inset of Figure 3.5. This square BZ transforms the dispersion relation $\epsilon(\mathbf{k})$ of hexagonal BZ to a distorted hexagonal BZ (inset of Figure 3.5). The original *K* point of hexagonal BZ is located at $(\sqrt{2}/3, 0)$ on the Σ path. The idea of brick-type lattice transformation can be used to study a distorted honeycomb structure under the influence of external loading that lifts threefold symmetry

of the bonding between the atoms at sublattices A and B . In Figure 3.4, the bonding along $\hat{y}$ axis is the difference from the other two which can be formulated by introducing another hopping integral for this bond. We can define different hopping integral t_y for the bonding along $\hat{y}$ axis and obtain the Hamiltonian as

$$\begin{aligned}\hat{H} = & \sum_{\mathbf{R}} (\epsilon_A |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_A| + \epsilon_B |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_B|) \\ & -t_{AB} \sum_{\mathbf{R}} (|\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_B| + |\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_A| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2|) \\ & -t_y \sum_{\mathbf{R}} (|\mathbf{R}_A\rangle\langle\mathbf{R}_B - \mathbf{a}_1| + |\mathbf{R}_B\rangle\langle\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1|). \quad (3.63)\end{aligned}$$

The Hamiltonian matrix elements for each value of $\mathbf{k}$ are given by

$$\begin{aligned}H_{AA} &= \epsilon_A, \\ H_{AB} &= -t_{AB} \left(1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}\right) - t_y e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1}, \\ H_{BA} &= -t_{AB} \left(1 + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}\right) - t_y e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1}, \\ H_{BB} &= \epsilon_B.\end{aligned} \quad (3.64)$$

The dispersion relation is given by

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[(H_{AA} + H_{BB}) \pm \sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4H_{AB}H_{BA}} \right], \quad (3.65)$$

where

$$\begin{aligned}H_{AB}H_{BA} &= 2t_{AB}^2 + t_y^2 + 2t_{AB}t_y [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)] \\ &+ 2t_{AB}^2 \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)\end{aligned} \quad (3.66)$$

and

$$\begin{aligned}\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} k_x a + \frac{1}{\sqrt{2}} k_y a, \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} k_x a - \frac{1}{\sqrt{2}} k_y a, \\ \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) &= \sqrt{2} k_x a.\end{aligned} \quad (3.67)$$

With additional parameter t_y , the band structure of distorted honeycomb structure can be investigated. The difference between t_y and t_{AB} depends on the amount of distortion.

For distorted graphene, the atoms at sites A and B are carbon atoms ($\epsilon_A = \epsilon_B \equiv \epsilon$ and $t_{AB} \equiv t$). For qualitative analysis, the value of ϵ and t can be taken from the case of pristine graphene. t_y can be varied to see how this parameter affects a particular region or electronic level in the band structures. Alternatively, these parameters can be parameterized by fitting to empirical or first-principles data according to interaction type and distance for quantitative analysis. The brick-type lattice is also useful for evaluating the bandgap of graphene nanostructures such as nanoribbons or superlattices.

3.4 ELECTRONIC STRUCTURES OF GRAPHENE NANORIBBONS

To utilize graphene as a semiconductor, several approaches to lift the degeneracy and open up the bandgap have been introduced. One approach is to confine or reduce the dimension of graphene. Graphene can be cut to graphene nanoribbons (GNRs). The hexagonal lattice structure can be cut with three different kinds of shape edges, that is, armchair, zigzag, and chiral shape edges. Previous studies show that GNRs can exhibit both metallic and semiconducting properties depending on the geometric and the width of GNRs (Fujita et al. 1996; Nakada et al. 1996; Son et al. 2006; Wakabayashi et al. 1999). Here, we consider two types of GNRs with armchair and zigzag edges, as shown in Figure 3.6, which are the two most relevant ribbon orientations with different ribbon widths. The width of ribbon N is defined by the number of dimer lines for armchair graphene nanoribbons (AGNR) and by the number of zigzag molecular chains for zigzag graphene nanoribbons (ZGNR). The smallest width of AGNR and ZGNR is $N=3$ containing 6 atoms per unit cell and $N=2$ containing 4 atoms per unit cell, respectively. AGNR and ZGNR give different ribbon width with the same number of N . The lattice structure of each ribbon can be defined by rectangle with the relevant lattice vector, as shown in Figure 3.6,

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x} \quad \text{and} \quad \mathbf{a}_2 = a\sqrt{3}\hat{y} \quad (3.68)$$

for ZGNR and AGNR, respectively, where a is a lattice constant. With this choice of lattice vector, the reciprocal primitive lattice vector for ZGNR and AGNR is given, respectively, by

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \quad \text{and} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{y}. \quad (3.69)$$

The electronic structures of GNRs can be calculated from the Hamiltonian matrix which can be obtained in the same manner as the previous section. The number of bands is corresponding to the number of states included in the model. If we consider only π orbital from each atom, the number of bands is equal to the number of atom n which is the dimension of the Hamiltonian matrix,

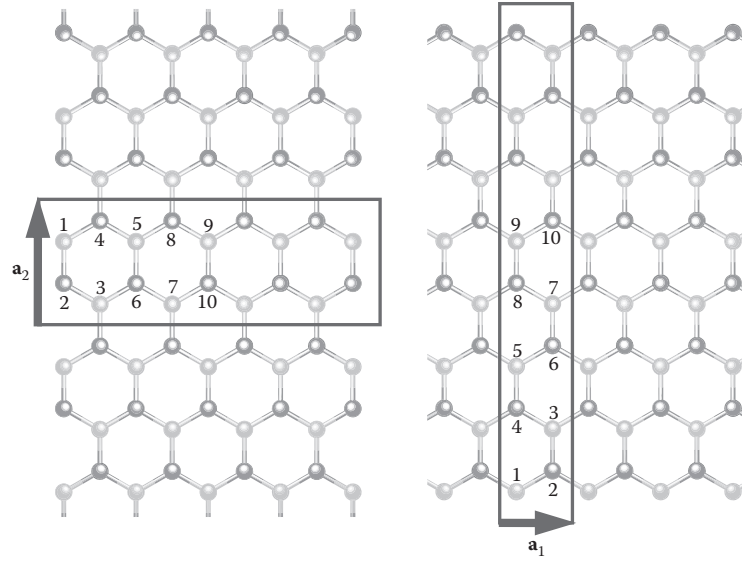


FIGURE 3.6 Structure of GNRs with armchair and zigzag shape edges. The ribbon width is defined by the number of atoms in the unit cell. The number in figure denotes the site of the atom in the unit cell for forming the Hamiltonian matrix. Sublattices A and B are drawn by different colors. $\mathbf{a}_1$ and $\mathbf{a}_2$ are the lattice vectors corresponding to zigzag and armchair nanoribbons, respectively.

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{bmatrix}. \quad (3.70)$$

The matrix elements H_{ij} of Hamiltonian matrix are basically derived by investigating the interactions on each atom in the unit cell to its neighbors which are located in *the same unit cell* as well as *the neighbor cells*. Suppose that the interaction between atoms at sites i and j is t_{ij} . If atom at site i interacts with interacting atom at site j that is *within the same unit cell*, the product $\langle \mathbf{k}_i | \hat{H} | \mathbf{k}_j \rangle$ or matrix element H_{ij} is equal to t_{ij} where $\mathbf{k}_i$ and $\mathbf{k}_j$ are bases for expansion of the crystal wave functions given by Equation 3.3 which obey Bloch's theorem and have orthogonality given by Equation 3.13. If atom at site i interacts with interacting atom at site j that is *within the different unit cell*, the matrix element H_{ij} is equal to t_{ij} multiplied by the factor $\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})$ where the exponent $\mathbf{R}$ is the lattice vector that translates the position of interacting atom at site j to the corresponding site within the same unit cell of atom at site i . For instance, the Hamiltonian matrix of AGNR with $N = 3$ is given by

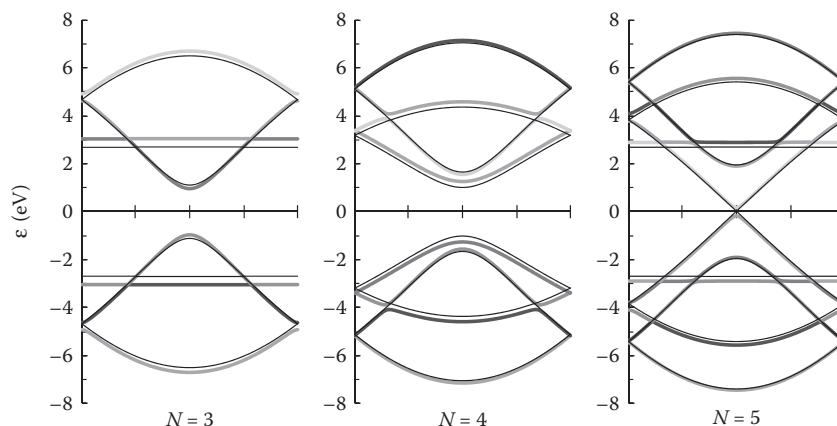
$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \epsilon & t & 0 & t & 0 & 0 \\ t & \epsilon & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & \epsilon & te^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} & 0 & t \\ t & 0 & te^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} & \epsilon & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & \epsilon & t \\ 0 & 0 & t & 0 & t & \epsilon \end{bmatrix} \quad (3.71)$$

The Hamiltonian matrix of ZGNR with $N = 2$ is given by

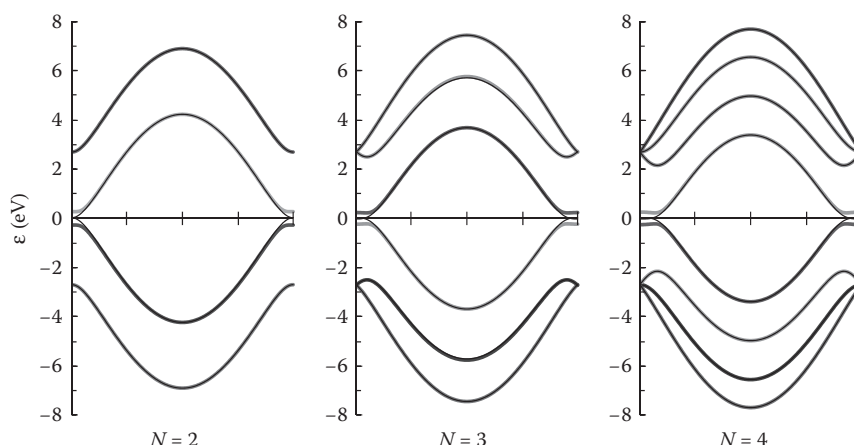
$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \epsilon & t(1+e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}) & 0 & 0 \\ t(1+e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}) & \epsilon & t & 0 \\ 0 & t & \epsilon & t(1+e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}) \\ 0 & 0 & t(1+e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}) & \epsilon \end{bmatrix}. \quad (3.72)$$

Here we apply typical value of tight-binding parameters ($\epsilon = 0$ eV and $t = -2.7$ eV) of pristine graphene to GNR system. Nevertheless, the form of analytical solutions to the Hamiltonian matrix is quite complicate. An appropriate approach is to use the numerical method to solve for the eigenvalues corresponding with the Hamiltonian matrix for each value of $\mathbf{k}$. The plots of electronic structures of AGNR with the number of dimer lines $N = 3, 4, 5$ along relevant direction ($\mathbf{k} = k\hat{y}$ where $-\pi/a < k < \pi/a$) in the reciprocal space are shown in Figure 3.7. Figure 3.8 shows the electronic structures of ZGNR with the number of zigzag molecular chains $N = 2, 3, 4$ along $\mathbf{k} = k\hat{x}$ where $-\pi/a < k < \pi/a$.

With these simple models, AGNRs are either metallic or semiconducting depending on their widths, and ZGNRs are always metallic regardless of the width (Nakada et al. 1996). The bandgap of semiconducting AGNRs decrease as a function of increasing widths as shown in Figure 3.9. The plot of calculated bandgap of AGNRs versus N exhibits three distinct family behaviors that can be separated into three different categories as $N = 3p, 3p + 1$, and $3p + 2$ (where p is positive integer). AGNR could be metallic if $N = 3p + 2$ and be semiconducting for $N = 3p$ or $N = 3p + 1$. From these simple models, the bandgap of ZGNR and AGNR with $N = 3p + 2$



Q4 **FIGURE 3.7** Band structures of armchair GNRs (in the range of $-\pi/a < k < \pi/a$) for the number of dimer lines $N = 3, 4, 5$ without the correction $\delta = 0$ and with the correction $\delta = 0.12$ to the hopping parameter t are indicated by black and colored solid curves, respectively. The onsite energy $\epsilon = 0$ and the hopping integral $t = -2.7$ eV are used in tight-binding calculations. The horizontal line at 0 eV could be considered as the Fermi level.



Q4 **FIGURE 3.8** Band structures of zigzag GNRs (in the range of $-\pi/a < k < \pi/a$) for the number of zigzag molecular chains $N = 2, 3, 4$ without the correction $\epsilon_\alpha = \epsilon_\beta = 0$ and with the correction $\epsilon_\alpha = -\epsilon_\beta = 0.25$ eV to the onsite energies of atoms at the edges are indicated by black and colored solid curves, respectively. The onsite energy $\epsilon = 0$ and the hopping integral $t = -2.7$ eV are used for other terms in tight-binding calculations. The horizontal line at 0 eV could be considered as the Fermi level.

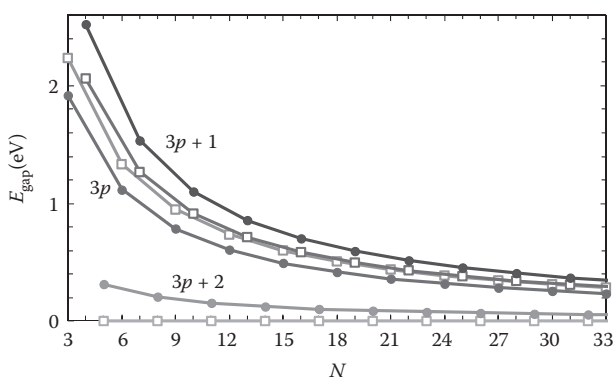


FIGURE 3.9 Bandgap of armchair GNRs as a function of width calculated from simple tight-binding models with the hopping integral $t = -2.7$ eV (square symbol) and with the correction $\delta = 0.12$ to the hopping parameter t (circle symbol).

are always zero. The bandgap of AGNR with $N = 3p$ and $N = 3p + 1$ is comparable for the same p . However, the results from these simple tight-binding models are different from the first-principles calculations or higher-level calculation method and there are no metallic GNRs. The discrepancies are due mainly to the different behaviors of chemical bonding at the edges of ribbons which cannot be described by a single hopping integral t . To be more realistic, the edge atoms of GNRs are passivated by some atoms or molecules so that the hopping integrals and the onsite energies of atoms at the edges would be different from the atoms in the middle of the GNRs. Such effects would reduce the bonding distances between atoms at the edges and induce approximately 12% increase in the hopping integral between π -orbitals (Son et al. 2006). The correction to tight-binding models could be done by replacing the hopping integral of atoms at the edges with $(1 + \delta)t$ where $\delta \approx 0.12$. The onsite energy of atoms at

the edges could be defined by an additional parameter ε_δ . However, from previous study, there is no contribution from the variation in the onsite energies (ε_δ) at the edges to the first order (Son et al. 2006), so we can use $\varepsilon_\delta = \varepsilon = 0$. With these corrections, the Hamiltonian matrix of AGNR with $N = 3$ is given by

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \varepsilon_\delta & (1+\delta)t & 0 & t & 0 & 0 \\ (1+\delta)t & \varepsilon_\delta & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & \varepsilon & te^{-ik\mathbf{a}_2} & 0 & t \\ t & 0 & te^{ik\mathbf{a}_2} & \varepsilon & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & \varepsilon_\delta & (1+\delta)t \\ 0 & 0 & t & 0 & (1+\delta)t & \varepsilon_\delta \end{bmatrix}. \quad (3.73)$$

Similarly, the Hamiltonian matrix of AGNR for larger N ($N = 4$ and so on) could be obtained in the same manner. For example, the Hamiltonian matrix of AGNR with $N = 4$ is given by

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \varepsilon_\delta & (1+\delta)t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ (1+\delta)t & \varepsilon_\delta & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & \varepsilon & te^{-ik\mathbf{a}_2} & 0 & t & 0 & 0 \\ t & 0 & te^{ik\mathbf{a}_2} & \varepsilon & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & \varepsilon & t & 0 & t \\ 0 & 0 & t & 0 & t & \varepsilon & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & \varepsilon_\delta & (1+\delta)te^{-ik\mathbf{a}_2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & (1+\delta)te^{ik\mathbf{a}_2} & \varepsilon_\delta \end{bmatrix}. \quad (3.74)$$

The band structures of AGNR with $N = 3, 4, 5$ are shown in Figure 3.7. It clearly shows how the electronic structures change with an additional parameter δ . The correction to hopping integral of atoms at the edges is strongly correlated to the lift of the doubly degenerate states at the zone edge ($-\pi/a$ or π/a) for $N = 3, 5$ and at the crossing bands for $N = 4, 5$. This correction creates bandgap for AGNR with $N = 5$ or group of AGNRs with $N = 3p + 2$. The variation of bandgaps of AGNRs with correction to the hopping integral of atoms at the edges is shown in Figure 3.9. All AGNRs are now semiconductors with bandgaps that decrease as a function of ribbon width.

With the correction to atoms at the edges, the Hamiltonian matrix of ZGNR with $N = 2$ is given by

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \varepsilon_\alpha & t(1+e^{-ik\mathbf{a}_1}) & 0 & 0 \\ t(1+e^{ik\mathbf{a}_1}) & \varepsilon & t & 0 \\ 0 & t & \varepsilon & t(1+e^{ik\mathbf{a}_1}) \\ 0 & 0 & t(1+e^{-ik\mathbf{a}_1}) & \varepsilon_\beta \end{bmatrix}. \quad (3.75)$$

Since the atoms on opposite edge of ZGNRs belong to different sublattices, the onsite energy of atoms at the edges could be defined separately as ε_α and ε_β for sublattices A and B , respectively. Similarly, the Hamiltonian matrix of ZGNR for larger N ($N = 3$ and so on) could be obtained in the same manner. For example, the Hamiltonian matrix of ZGNR with $N = 3$ is given by

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \varepsilon_\alpha & t(1+e^{-ik\mathbf{a}_1}) & 0 \\ t(1+e^{ik\mathbf{a}_1}) & \varepsilon & t \\ 0 & t & \varepsilon \\ 0 & 0 & t(1+e^{-ik\mathbf{a}_1}) \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ t(1+e^{ik\mathbf{a}_1}) & 0 & 0 \\ \varepsilon & t & 0 \\ t & \varepsilon & t(1+e^{-ik\mathbf{a}_1}) \\ 0 & t(1+e^{ik\mathbf{a}_1}) & \varepsilon_\beta \end{bmatrix}. \quad (3.76)$$

If the $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = \varepsilon$, ZGNRs are always metallic as shown in Figure 3.8. The first-order correction can be made by using different values for ε_α and ε_β . From first-principles calculations based on density functional theory (DFT) (Fujita et al. 1996), it has been shown that ZGNRs are semiconductors, and they present spin-polarized edges. This opens up bandgap of ZGNR, which can be investigated by setting value of ε_α and ε_β . This correction lifts the doubly degenerate states at the zone edge ($-\pi/a$ or π/a) resulting in band gaps for ZGNRs. We can clearly see that the electronic structures around the Fermi level and the zone edges are sensitive to the modification of the edges of GNRs. Especially, for ZGNRs, the onsite energies of atoms at the edges affect specific states around the Fermi level as clearly shown in Figure 3.8. These states mainly belong to the orbitals of atoms at the edges, so-called edge states. The edge states around the Fermi level form flat bands that attribute to a very large density of states at the Fermi level and play a crucial role in the magnetic properties of GNRs (Fujita et al. 1996).

It is interesting to see what would happen if an atom at sublattice A is different from an atom at sublattice B , which lifts the inversion symmetry of nanoribbons. Suppose that boron and nitrogen atoms are at sublattices A and B , respectively. The tight-binding parameters taken from h -BN (Junghwan et al. 2011), that is, the onsite energy of boron $\varepsilon_B = \varepsilon_A = 3.6$ eV, the onsite energy of nitrogen $\varepsilon_N = \varepsilon_B = -1$ eV, and the hopping integral $t = -2.5$ eV, could be used for atoms that are not on the edges of ribbon. Similar to AGNRs, the correction to the hopping integral of atoms at the edges could be done by replacing t with $(1 + \delta)t$. The onsite energies of atoms at sublattices A and B at the edges could be defined by an additional

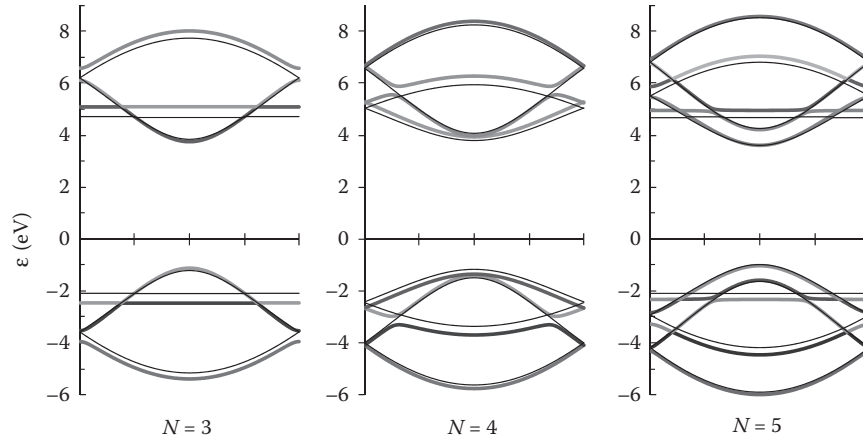


FIGURE 3.10 Band structures of armchair boron nitride nanoribbons (in the range of $-\pi/a < k < \pi/a$) for the number of dimer lines $N = 3, 4, 5$ without the correction $\delta = 0$ and with the correction $\delta = 0.2$ to the hopping parameter t are indicated by black and colored solid curves, respectively. Suppose that boron and nitrogen atoms are at sublattices A and B , respectively. The onsite energies $\epsilon_A = 3.6$ eV, $\epsilon_B = -1$ eV and the hopping integral $t = -2.5$ eV are used in tight-binding calculations. The horizontal line at 0 eV could be considered as the Fermi level.

parameter ϵ_α and ϵ_β , respectively. For armchair boron nitride nanoribbon (ABNR) with $N = 3$, the Hamiltonian matrix is given by

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \epsilon_\alpha & (1+\delta)t & 0 & t & 0 & 0 \\ (1+\delta)t & \epsilon_\beta & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & \epsilon_A & te^{-ik \cdot a_2} & 0 & t \\ t & 0 & te^{ik \cdot a_2} & \epsilon_B & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & \epsilon_\alpha & (1+\delta)t \\ 0 & 0 & t & 0 & (1+\delta)t & \epsilon_\beta \end{bmatrix}. \quad (3.77)$$

Similarly, the Hamiltonian matrix of ABNR for larger N ($N = 4$ and so on) could be obtained in the same manner. For example, the Hamiltonian matrix of ABNR with $N = 4$ is given by

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \epsilon_\alpha & (1+\delta)t & 0 & t & & & & & \\ (1+\delta)t & \epsilon_\beta & t & 0 & & & & & \\ 0 & t & \epsilon_A & te^{-ik \cdot a_2} & & & & & \\ t & 0 & te^{ik \cdot a_2} & \epsilon_B & t & & & & \\ 0 & 0 & 0 & t & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & & \\ \epsilon_A & t & 0 & t & & & & & \\ t & \epsilon_B & t & 0 & & & & & \\ 0 & t & \epsilon_\alpha & (1+\delta)te^{-ik \cdot a_2} & & & & & \\ t & 0 & (1+\delta)te^{ik \cdot a_2} & \epsilon_\beta & & & & & \end{bmatrix}. \quad (3.78)$$

The band structures of ABNR with $N = 3, 4, 5$ are shown in Figure 3.10. The splitting of doubly degenerate states and crossing bands caused by parameter δ is similar to the case of AGNRs. For zigzag boron nitride nanoribbons (ZBNR), the Hamiltonian matrix for ZBNR with $N = 2$ is given by

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \epsilon_\alpha & t(1+e^{-ik \cdot a_1}) & 0 & 0 \\ t(1+e^{ik \cdot a_1}) & \epsilon_\beta & t & 0 \\ 0 & t & \epsilon_A & t(1+e^{ik \cdot a_1}) \\ 0 & 0 & t(1+e^{-ik \cdot a_1}) & \epsilon_\beta \end{bmatrix}. \quad (3.79)$$

Similarly, the Hamiltonian matrix of ZBNR for larger N ($N = 3$ and so on) could be obtained in the same manner. For example, the Hamiltonian matrix of ZBNR with $N = 3$ is given by

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \epsilon_\alpha & t(1+e^{-ik \cdot a_1}) & 0 & & & & & & \\ t(1+e^{ik \cdot a_1}) & \epsilon_\beta & t & & & & & & \\ 0 & t & \epsilon_A & & & & & & \\ 0 & 0 & t(1+e^{-ik \cdot a_1}) & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & & & \\ t(1+e^{ik \cdot a_1}) & 0 & 0 & & & & & & \\ \epsilon_\beta & t & 0 & & & & & & \\ t & \epsilon_A & t(1+e^{-ik \cdot a_1}) & & & & & & \\ 0 & t(1+e^{ik \cdot a_1}) & \epsilon_\beta & & & & & & \end{bmatrix}. \quad (3.80)$$

The band structures of ZBNR with $N = 2, 3, 4$ are shown in Figure 3.11. This type of nanoribbons shows interesting

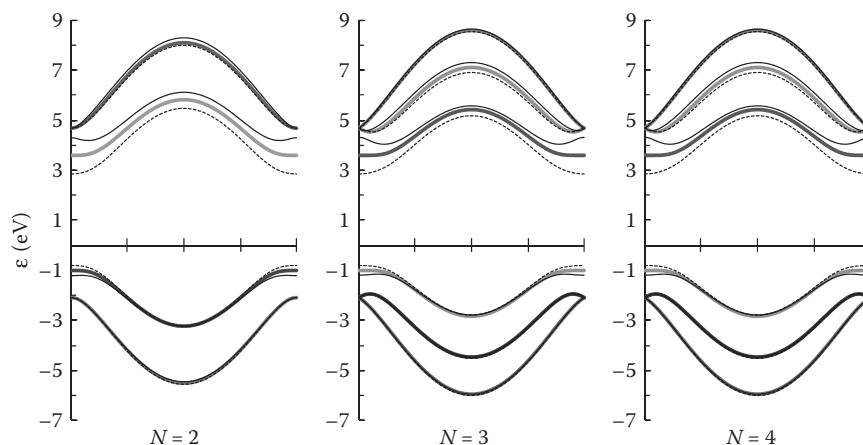


FIGURE 3.11 Band structures of zigzag boron nitride nanoribbons (in the range of $-\pi/a < k < \pi/a$) for the number of zigzag molecular chains $N = 2, 3, 4$ without the correction $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = 0$ (colored solid curves), and with the correction to the onsite energies of atoms at the edges if the onsite energies of atoms at the edges are increased by 20% (black solid curves) or decreased by 20% (dashed curves). Suppose that boron and nitrogen atoms are at sublattices A and B , respectively. The onsite energies $\varepsilon_A = 3.6$ eV, $\varepsilon_B = -1$ eV and the hopping integral $t = -2.5$ eV are used in tight-binding calculations. The horizontal line at 0 eV could be considered as the Fermi level.

Q4

features of the electronic structures that depend on onsite energies at the edges (ε_α or ε_β). If the onsite energy is stronger (more positive or more negative) than the onsite energy of middle atom, the extrema of valence band or conduction band (depending on the sign of onsite energy) are slightly shifted away from the zone edge ($-\pi/a$ or π/a). For example, if the onsite energies of atoms at the edges are increased by 20% that are $\varepsilon_\alpha = 1.2\varepsilon_A$ and $\varepsilon_\beta = 1.2\varepsilon_B$, the valence band maximum and the conduction band minimum are shifted about $\pi/4a$ from the zone edge as shown by black solid line in Figure 3.11. If the onsite energies of atoms at the edges are decreased by 20% that are $\varepsilon_\alpha = 0.8\varepsilon_A$ and $\varepsilon_\beta = 0.8\varepsilon_B$, the flat bands of the valence band and the conduction band near the zone edges are changed. The flat bands at the zone edges are significantly changed due to edge modification which implies that these states would be highly localized on atoms at the edges. Therefore, the modification of nanoribbon edges by some foreign atoms or molecules could manipulate the edge states and the properties of nanoribbons. The boundary regions play an important role so the edge effects influence strongly the π electron states near the Fermi level.

3.5 ATOMIC ARRANGEMENT AND ITS EFFECTS ON ELECTRONIC STRUCTURES OF GRAPHENE: A CASE OF GRAPHENE/BORON NITRIDE SHEET SUPERLATTICES

An approach for modification of GNR edges and manipulation of the properties of GNRs is forming an SL structure between graphene and boron nitride (BN). A SL structure is formed by mixing graphene and BN with different stripe widths (number of molecular chains). The simple models of the two most relevant orientations of the SLs, that is, zigzag (Z) or armchair (A) molecular chains, are shown in

Figures 3.12 and 3.13, respectively. The zigzag and armchair SLs with one alternating chain is referred as 1Z and 1A, respectively. A corresponding SL structure (for 1Z or 1A) with inversion symmetry could be modeled by doubling the supercell and swap the atomic types in one of the stripes as illustrated in Figures 3.12 (1Zi) and 3.13 (1Ai). Other SL structures of graphene and BN with different number of stripe widths could be modeled in the same manner. Based on nearest-neighbor tight-binding model, there are three possible onsite energy values ε_C , ε_B , and ε_N . In addition, there are four hopping integrals t_{CC} , t_{CB} , t_{CN} , and t_{BN} . These seven parameters (three onsite energies and four hopping integrals) could be adjusted or fitted to reproduce certain properties from first-principles calculations. One of the advantage of tight-binding model is that the contribution from each parameter could be examined by adjusting its

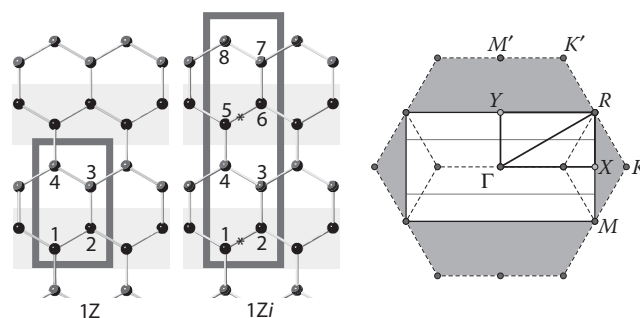


FIGURE 3.12 Zigzag superlattices with one alternating molecular chain, 1Z and 1Zi. The blue, red, and black spheres represent B, N, and C atoms, with light yellow highlighting the graphene stripe. The first BZ of 1Z structure is shown together with the primitive hexagonal BZ. The red line shows the first BZ of 1Zi structure. The inversion center is marked by asterisks.

Q4

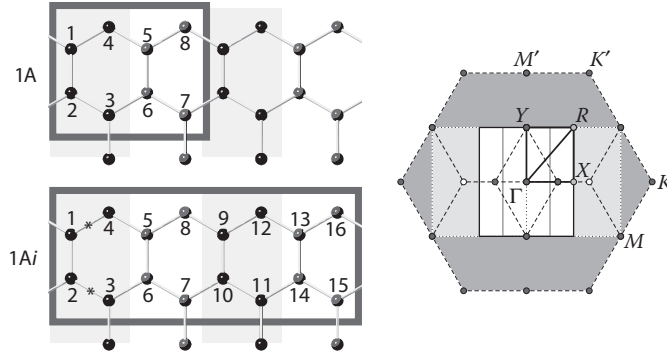


FIGURE 3.13 Armchair superlattices with one alternating molecular chain, 1A and 1Ai. The blue, red, and black spheres represent B, N, and C atoms, with light yellow highlighting the graphene stripe. The first BZ of 1A structure is shown together with the primitive hexagonal BZ. The red line shows the first BZ of 1Ai structure. The inversion center is marked by asterisks.

Q8

value and inspecting the change of electronic structures. The general form of the Hamiltonian matrix is

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} H_{11}(\mathbf{k}) & H_{12}(\mathbf{k}) & \cdots & H_{1N}(\mathbf{k}) \\ H_{21}(\mathbf{k}) & H_{22}(\mathbf{k}) & \cdots & H_{2N}(\mathbf{k}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1}(\mathbf{k}) & H_{N2}(\mathbf{k}) & \cdots & H_{NN}(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \quad (3.81)$$

The Hamiltonian matrix is Hermitian matrix, so we can explicitly write down only the upper triangular elements. The Hamiltonian matrix with nearest-neighbor interactions for 1Z SL is given by

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \epsilon_C & t_{CC}(1 + e^{-ik \cdot \mathbf{a}_1}) & 0 & t_{CN}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_2} \\ t_{CC}(1 + e^{ik \cdot \mathbf{a}_1}) & \epsilon_C & t_{CB} & 0 \\ 0 & t_{CB} & \epsilon_B & t_{BN}(1 + e^{ik \cdot \mathbf{a}_1}) \\ 0 & 0 & t_{BN}(1 + e^{-ik \cdot \mathbf{a}_1}) & \epsilon_N \end{bmatrix}, \quad (3.82)$$

where the upper triangular elements are

$$\begin{aligned} H_{11} &= \epsilon_C, H_{12} = t_{CC}(1 + e^{-ik \cdot \mathbf{a}_1}), H_{14} = t_{CN}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_2}, \\ H_{22} &= \epsilon_C, H_{23} = t_{CB}, \\ H_{33} &= \epsilon_B, H_{34} = t_{BN}(1 + e^{ik \cdot \mathbf{a}_1}), \\ H_{44} &= \epsilon_N. \end{aligned} \quad (3.83)$$

The Hamiltonian matrix for 1Zi SL is given by

$$\begin{aligned} H_{11} &= \epsilon_C, H_{12} = t_{CC}(1 + e^{-ik \cdot \mathbf{a}_1}), H_{18} = t_{CN}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_2}, \\ H_{22} &= \epsilon_C, H_{23} = t_{CN}, \\ H_{33} &= \epsilon_N, H_{34} = t_{BN}(1 + e^{ik \cdot \mathbf{a}_1}), \\ H_{44} &= \epsilon_B, H_{45} = t_{CB}, \\ H_{55} &= \epsilon_C, H_{56} = t_{CC}(1 + e^{-ik \cdot \mathbf{a}_1}), \\ H_{66} &= \epsilon_C, H_{67} = t_{CB}, \\ H_{77} &= \epsilon_B, H_{78} = t_{BN}(1 + e^{ik \cdot \mathbf{a}_1}), \\ H_{88} &= \epsilon_N. \end{aligned} \quad (3.84)$$

The Hamiltonian matrix for 1A SL is given by

$$\begin{aligned} H_{11} &= \epsilon_C, H_{12} = H_{14} = t_{CC}, H_{18} = t_{CN}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_1}, \\ H_{22} &= \epsilon_C, H_{23} = t_{CC}, H_{27} = t_{CB}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_1}, \\ H_{33} &= \epsilon_C, H_{34} = t_{CC}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_2}, H_{36} = t_{CN}, \\ H_{44} &= \epsilon_C, H_{45} = t_{CB}, \\ H_{55} &= \epsilon_B, H_{56} = H_{58} = t_{BN}, \\ H_{66} &= \epsilon_N, H_{67} = t_{BN}, \\ H_{77} &= \epsilon_B, H_{78} = t_{BN}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_2}, \\ H_{88} &= \epsilon_N. \end{aligned} \quad (3.85)$$

The Hamiltonian matrix for 1Ai SL is given by

$$\begin{aligned} H_{11} &= \epsilon_C, H_{12} = H_{14} = t_{CC}, H_{1,16} = t_{CN}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_1}, \\ H_{22} &= \epsilon_C, H_{23} = t_{CC}, H_{2,15} = t_{CB}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_1}, \\ H_{33} &= \epsilon_C, H_{34} = t_{CC}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_2}, H_{36} = t_{CB}, \\ H_{44} &= \epsilon_C, H_{45} = t_{CN}, \\ H_{55} &= \epsilon_N, H_{56} = H_{58} = t_{BN}, \\ H_{66} &= \epsilon_B, H_{67} = t_{BN}, \\ H_{77} &= \epsilon_N, H_{78} = t_{BN}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_2}, H_{7,10} = t_{CN}, \\ H_{88} &= \epsilon_B, H_{89} = t_{CB}, \\ H_{99} &= \epsilon_C, H_{9,10} = H_{9,12} = t_{CC}, \\ H_{10,10} &= \epsilon_C, H_{10,11} = t_{CC}, \\ H_{11,11} &= \epsilon_C, H_{11,12} = t_{CC}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_2}, H_{11,14} = t_{CN}, \\ H_{12,12} &= \epsilon_C, H_{12,13} = t_{CB}, \\ H_{13,13} &= \epsilon_B, H_{13,14} = H_{13,15} = t_{BN}, \\ H_{14,14} &= \epsilon_N, H_{14,15} = t_{BN}, \\ H_{15,15} &= \epsilon_B, H_{15,16} = t_{BN}e^{-ik \cdot \mathbf{a}_2}, \\ H_{16,16} &= \epsilon_N. \end{aligned} \quad (3.86)$$

To start with the fitting, one would optimize all three onsite energies (ϵ_C , ϵ_B , and ϵ_N) and two of the hopping integrals (t_{CC} and t_{BN}) to reproduce the π band and bandgap of graphene

and BN obtained from experimental data or first-principles calculations. Then these five parameters would be kept fixed while the remaining two hopping integrals (t_{CB} and t_{CN}) are optimized, to reproduce the π band near the Fermi level, or adjusted, to gain qualitative interpretation, for each SL. First, ϵ_C is set to zero and t_{CC} is optimized (optimized value is $t_{CC} = -2.7$ eV) to reproduce the π_{CC} band of graphene (Figure 3.2). Second, ϵ_B , ϵ_N , and t_{BN} are optimized (optimized values are $\epsilon_B = 3.6$ eV, $\epsilon_N = -1$ eV, and $t_{BN} = -2.5$ eV) to reproduce the π_{BN} band and bandgap of BN (Figure 3.2) (Jungthawan et al. 2011). In order to investigate the effects of the bonding at the edges, t_{CB} and t_{CN} are set to zero, that is, turning off the interactions between C–B and C–N at the edges. By diagonalizing the Hamiltonian matrix (Equation 3.83—to 3.86), one obtains the dispersion relation for the case of non-interacting edges as shown in Figure 3.14b and Figure 3.15b for zigzag and armchair SLs, respectively.

The electronic structure of 1Z and 1Zi SLs can be viewed as a combination of electronic structures of the corresponding width ZGNR and ZBNR. In Figure 3.14b, the bands of graphene domain have closed bandgap and the bands of BN domain have wide bandgaps. Because the ZBNR has a wide bandgap, the electronic structure from the ZGNR plays the dominant roles near the band edges. To gain qualitative interpretation, we can turn on and adjust the interactions between C–B and C–N at the edges. When the hopping integrals t_{CB} and t_{CN} are turned on, we can optimize the bands to fit the first-principles calculations or adjust the bands to investigate the effect of each interaction to the electronic structures. The hopping integrals t_{CB} and t_{CN} lift the degeneracy of the ZGNR edge states at X where t_{CB} (or t_{CN}) allows a coupling of energy levels between C and B (or N) at the edges. The coupled π -states are split into C–B (or C–N) bonding state (π_{CB} or π_{CN}) and antibonding state (π_{CB}^* or π_{CN}^*), as shown in

Figure 3.14a for 1Z SL and Figure 3.14c for 1Zi SL. The π_{CB} and π_{CB}^* states (coupled π_{CC} and π_{BN}^* states) are located above π_{CN} and π_{CN}^* (coupled π_{BN} and π_{CC} states), respectively. As a result, the π_{CB} and π_{CN}^* states become valence band maximum and conduction band minimum states, respectively. For 1Z SL, the difference between the two graphene edges breaks the symmetry, leading to bandgap opening. In contrast, for 1Zi SL, the two edges of any graphene stripe are identical because of the inversion symmetry. As a result, C–B and C–N edge states can cross, leading to a closed bandgap. Note that the optimized values of t_{CB} and t_{CN} to fit the first-principles calculations for 1Z and 1Zi are $t_{CB} = -2.1$ eV and $t_{CN} = -2.3$ eV, and $t_{CB} = -1.8$ eV and $t_{CN} = -1.0$ eV, respectively. The optimized values are quite different, indicating that they are not very transferable.

In the previous section, we have demonstrated that within nearest-neighbor tight-binding model, AGNRs are either metallic or semiconducting depending on their widths, which are defined by the number of dimer lines N . The bandgap of AGNRs is categorized into three distinct groups as $N = 3p$, $3p + 1$, and $3p + 2$ (where p is integer). AGNR could be metallic if $N = 3p + 2$ and be semiconducting for $N = 3p$ or $N = 3p + 1$. From these simple models, the bandgap of ZGNR and AGNR with $N = 3p + 2$ are always zero. The bandgap of AGNR with $N = 3p$ and $N = 3p + 1$ is comparable for the same p , so that 1A and 1Ai SLs have a graphene domain width equal to the closed bandgap AGNRs. On the other hand, ABNRs always have wide bandgap. The electronic structures of 1A and 1Ai SLs can be considered as a combination of the electronic structures of the corresponding width AGNR and ABNR as shown in Figure 3.15b. Since the ABNR has a wide bandgap, the electronic structure from the graphene stripe plays a dominant role near the band edges. When the hopping integrals t_{CB} and t_{CN} are turned on, the interactions

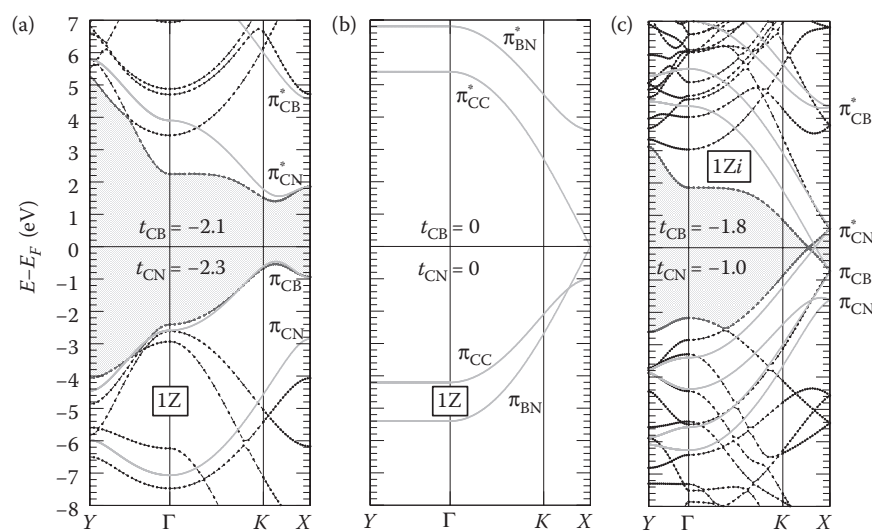


FIGURE 3.14 Calculated π and π^* bands of 1Z (a) and 1Zi (c) based on a tight-binding method (green solid curves) in comparison with the band structures obtained from first-principles calculations (black dashed curves) (Jungthawan et al. 2011). The tight-binding bands calculated without interactions between graphene and BN stripes (t_{CB} and t_{CN} are set to zero) for 1Z (b) are shown. The band edge states are shown using blue and red dashed curves. The unit of tight-binding parameters is eV.

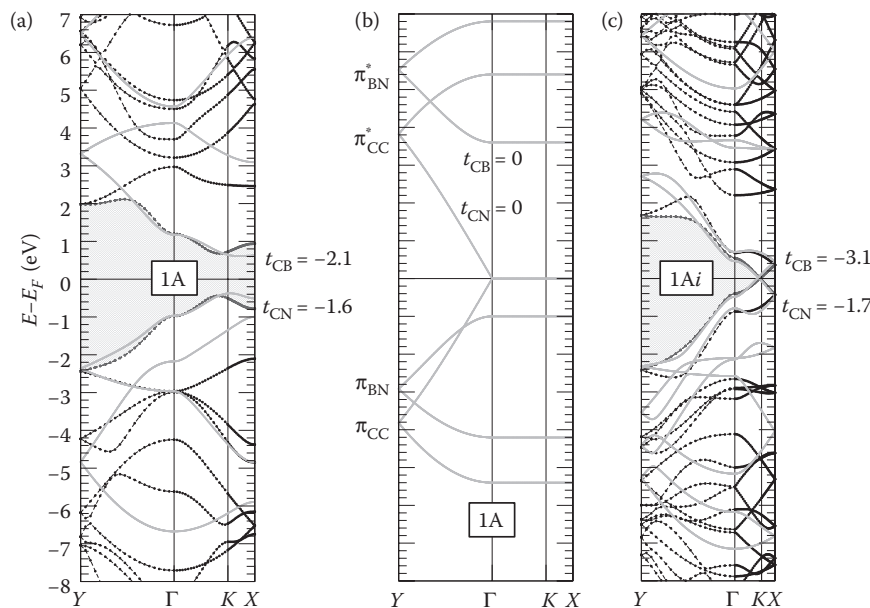


FIGURE 3.15 The calculated π and π^* bands of 1A (a) and 1Ai (c) based on a tight-binding method (green solid curves) in comparison with the band structures obtained from first-principles calculations (black dashed curves) (Jungthawan et al. 2011). The tight-binding bands calculated without interactions between graphene and BN stripes (t_{CB} and t_{CN} are set to zero) for 1A (b) are shown. The band edge states are shown using blue and red dashed curves. The unit of tight-binding parameters is eV.

at the ribbon edges open up the bandgap, as shown in Figure 3.15a for 1A SL, by allowing couplings between AGNR and ABNR at the edges that lift the degeneracy between π_{CC} and π_{CC}^* state. In armchair SLs, each edge contains an equal number of C–B and C–N bonds. This leads to a mixed C–B and C–N character at each band edge, with energy levels comparable to those of the graphene states (π_{CC} and π_{CC}^*) causing the splitting of AGNR state. The bandgap opening effect is reduced by the inversion symmetry as can be seen in Figure 3.15c for 1Ai SL, where the splitting of AGNR state is less than the reduction by the inversion symmetry. As a result, the crossing by the inversion symmetry is observed. Note that the optimized values of t_{CB} and t_{CN} to fit the first-principles calculations for 1A and 1Ai are $t_{CB} = -2.1$ eV and $t_{CN} = -1.6$ eV, and $t_{CB} = -3.1$ eV and $t_{CN} = -1.7$ eV, respectively. The orientation and ordering play crucial roles in the electronic structure of SLs. The electronic structures reveal particular states that are sensitive to the detailed arrangement of constituents.

3.6 ENUMERATION METHOD TO GENERATE GRAPHENE-ALLOY CONFIGURATIONS: A CASE OF GRAPHENE/BORON NITRIDE ALLOYS

A systematic enumeration method to generate graphene-alloy configurations can be performed by the algorithm for generating superstructures based on Hart and Forcade (2008). The tight-binding method can be used to calculate or estimate the electronic structures of those configurations. Under nonequilibrium growth condition, whereas some atomic configuration can be controlled, the properties of graphene can be modified

by forming nanostructure or changing atomic arrangement. In order to understand the properties of graphene, the tight-binding method is a simple and an effective approach to understand the underlying mechanism of the change of properties due to atomic arrangement. The configurations of graphene-alloy compounds could be generated by Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) (van de Walle 2009; van de Walle et al. 2002). As a representative case, we will discuss about the atomic arrangement of single-sheet graphene/BN alloys with the BC_2N stoichiometric ratio (1 – BC_2N). The number

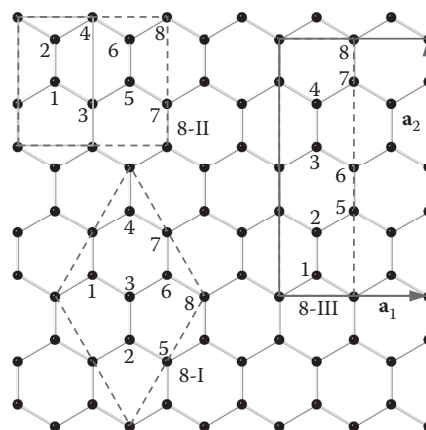


FIGURE 3.16 Unique unit cell shapes found by ATAT. The 4/8 atoms cell is indicated by green solid line/red dashed line, respectively. The smallest supercell (16 atoms) containing all structures is indicated by blue solid line. The numerical values in the unit cells indicate atomic position corresponding to the bases listed in Table 3.2.

of configurations and cell shapes generated by ATAT for $1 - \text{BC}_2\text{N}$ with up to 8 atoms in a unit cell are $6 + 236$ configurations (6 and 236 configurations for 4 and 8 atoms in a unit cell, respectively) and $2 + 5$ cell shapes. There are a number of equivalent configurations (some of the configurations can be represented by more than one unit cell). Previous theoretical works showed that $1 - \text{BC}_2\text{N}$ compounds disfavor B–B and N–N neighboring (Blase 2000; Blase et al. 1999; Liu et al. 1989), and hence the configurations having such disfavored bonds can be discarded. After exclusion of the redundant

configurations that are the configurations with disfavor bonds or repetitive configurations (i.e., some of configurations can be represented by more than one unit cell), the total number of unique configurations is $3 + 43$ configurations from $1 + 3$ unique unit cells.

The four unique unit cells are illustrated in Figure 3.16. For each unit cell, the lattice vectors and bases are tabulated in Table 3.2. The smallest supercell containing all these structures is 16 atoms cell with lattice vectors of $\mathbf{a}_1 = 2a\hat{x}$ and $\mathbf{a}_2 = 2\sqrt{3}a\hat{y}$ in Cartesian coordinate. This supercell contains roughly 3^{16} structures including 900, 900 structures of $1 - \text{BC}_2\text{N}$. A unit cell with 8 atoms contains roughly 3^8 structures (420 structures are $1 - \text{BC}_2\text{N}$). It is clearly shown that most of the structures are equivalent and only 46 representative structures belong to the four unique unit cells. The direct enumeration approach to generate alloy configurations is vastly efficient. The method provides a practical number of configurations (irreducible representation), which are computationally feasible for comprehensive study by first-principles calculations or for qualitative study by tight-binding method. In Table 3.2, the atomic position of each configuration can be obtained by converting configuration number from base-10 (n_{10}) to base-3 (n_3) number. The digits 0, 1, and 2 correspond to C, B, and N. For instance, the configuration 57_{10} (2010_3) is a 4-atoms configuration containing two C at $(1/2, \sqrt{3}/2)$ and $(1, 1/\sqrt{3})$, one B at $(1/2, 5/\sqrt{12})$, and one N at $(1, \sqrt{3})$. The calculation by tight-binding method can be performed similarly to the previous section.

TABLE 3.2

Lattice Vectors, Bases, and Number of Configurations for Each Unique Unit Cell Containing 4 and 8 Atoms

Cell Shape	Lattice Vectors (in Unit of a)	Bases (in Unit of a)	Configuration Number (n_{10})	Number of Configuration
4	$(1, 0)$ $(0, \sqrt{3})$	$(1/2, \sqrt{3}/2)$ $(1/2, 5/\sqrt{12})$ $(1, 1/\sqrt{3})$ $(1, \sqrt{3})$	5, 21, <u>57</u>	3
8-I	$(1, \sqrt{3})$ $(1, -\sqrt{3})$	$(1/2, 1/\sqrt{12})$ $(1, -1/\sqrt{3})$ $(1, 0)$ $(1, 2/\sqrt{3})$ $(3/2, -\sqrt{3}/2)$ $(3/2, 1/\sqrt{12})$ $(3/2, \sqrt{3}/2)$ $(2, 0)$	318, 396, 1746, 1800	4
8-II	$(2, 0)$ $(0, \sqrt{3})$	$(1/2, \sqrt{3}/2)$ $(1/2, 5/\sqrt{12})$ $(1, 1/\sqrt{3})$ $(1, \sqrt{3})$ $(3/2, \sqrt{3}/2)$ $(3/2, 5/\sqrt{12})$ $(2, 1/\sqrt{3})$ $(2, \sqrt{3})$	412, 996, 4622, 4628, 4636, 4638, 4672, 4780, 5348, 5364, 5400, <u>5508</u>	12
8-III	$(1, 0)$ $(0, \sqrt{12})$	$(1/2, 1/\sqrt{12})$ $(1/2, \sqrt{3}/2)$ $(1/2, 7/\sqrt{12})$ $(1/2, 9/\sqrt{12})$ $(1, 2/\sqrt{3})$ $(1, \sqrt{3})$ $(1, 5/\sqrt{3})$ $(1, \sqrt{12})$	68, 500, 502, 550, 552, 578, 630, 902, 1226, 1230, 1278, 1472, 1474, 1954, 1956, 2034, <u>2684</u> , 2688, 2736, 3660, 3816, 4140, 4872, 4950, 5118, 5274, 5598	27

The atomic ordering for each unit cell is indicated by base-10 number. The actual position is obtained by converting configuration number to base-3 number (see text). The lowest four energetic configurations are underlined.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been financially supported by Thailand Research Fund and Suranaree University of Technology (Grant No. TRG5680092) and partially supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

REFERENCES

- Barbier, Michaël, P. Vasilopoulos, F. M. Peeters, and J. Milton Pereira. 2009. Bilayer graphene with single and multiple electrostatic barriers: Band structure and transmission. *Physical Review B* 79 (15):155402.
- Barkhofen, S., M. Bellec, U. Kuhl, and F. Mortessagne. 2013. Disordered graphene and boron nitride in a microwave tight-binding analog. *Physical Review B* 87 (3):035101.
- Bellec, M., U. Kuhl, G. Montambaux, and F. Mortessagne. 2013a. Tight-binding couplings in microwave artificial graphene. *Physical Review B* 88 (11):115437.
- Bellec, M., U. Kuhl, G. Montambaux, and F. Mortessagne. 2013b. Topological Transition of Dirac Points in a Microwave Experiment. *Physical Review Letters* 110 (3):033902.
- Bena, C. and L. Simon. 2011. Dirac point metamorphosis from third-neighbor couplings in graphene and related materials. *Physical Review B* 83 (11):115404.
- Blase, X. 2000. Properties of composite BxCyNz nanotubes and related heterojunctions. *Computational Materials Science* 17 (2–4):107–114.

- Blase, X., J. C. Charlier, A. De Vita, and R. Car. 1999. Structural and electronic properties of composite BxCyNz nanotubes and heterojunctions. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 68 (3):293–300.
- Brey, L. and H. A. Fertig. 2006. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Physical Review B* 73 (23):235411.
- Brihuega, I., P. Mallet, H. González-Herrero, G. Trambly de Laissardière, M. M. Ugeda, L. Magaud, J. M. Gómez-Rodríguez, F. Ynduráin, and J. Y. Veuillen. 2012. Unraveling the intrinsic and robust nature of van Hove singularities in twisted bilayer graphene by scanning tunneling microscopy and theoretical analysis. *Physical Review Letters* 109 (19):196802.
- Castro, Eduardo V., K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos, Johan Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, and A. H. Castro Neto. 2007. Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Physical Review Letters* 99 (21):216802.
- Castro Neto, A. H., F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* 81 (1):109.
- da Costa, D. R., Andrey Chaves, M. Zarenia, J. M. Pereira, Jr., G. A. Farias, and F. M. Peeters. 2014. Geometry and edge effects on the energy levels of graphene quantum rings: A comparison between tight-binding and simplified Dirac models. *Physical Review B* 89 (7):075418.
- Fujita, M., K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe. 1996. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan* 65 (Copyright (C) 1996 The Physical Society of Japan):1920.
- Geim, A. K. and K. S. Novoselov. 2007. The rise of graphene. *Nat Mater* 6 (3):183–191.
- Grüneis, A., C. Attacalite, L. Wirtz, H. Shiozawa, R. Saito, T. Pichler, and A. Rubio. 2008. Tight-binding description of the quasiparticle dispersion of graphite and few-layer graphene. *Physical Review B* 78 (20):205425.
- Gunlycke, D. and C. T. White. 2008. Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips. *Physical Review B* 77 (11):115116.
- Hancock, Y., A. Uppstu, K. Saloriotta, A. Harju, and M. J. Puska. 2010. Generalized tight-binding transport model for graphene nanoribbon-based systems. *Physical Review B* 81 (24):245402.
- Hart, Gus L. W., and Rodney W. Forcade. 2008. Algorithm for generating derivative structures. *Physical Review B* 77 (22):224115.
- Jung, J. and A. H. MacDonald. 2014. Accurate tight-binding models for the π bands of bilayer graphene. *Physical Review B* 89 (3):035405.
- Jung, J., Z. Qiao, Q. Niu, and A. H. MacDonald. 2012. Transport properties of graphene nanoroads in boron nitride sheets. *Nano Letters* 12 (6):2936–2940.
- Junghwan, S., S. Limpijumnong, and J.-L. Kuo. 2011. Electronic structures of graphene/boron nitride sheet superlattices. *Physical Review B* 84 (23):235424.
- Kadi, F. and E. Malic. 2014. Optical properties of Bernal-stacked bilayer graphene: A theoretical study. *Physical Review B* 89 (4):045419.
- Konschuh, S., M. Gmitra, D. Kochan, and J. Fabian. 2012. Theory of spin–orbit coupling in bilayer graphene. *Physical Review B* 85 (11):115423.
- Konschuh, S., M. Gmitra, and J. Fabian. 2010. Tight-binding theory of the spin–orbit coupling in graphene. *Physical Review B* 82 (24):245412.
- Kuzmenko, A. B., I. Crassee, D. van der Marel, P. Blake, and K. S. Novoselov. 2009. Determination of the gate-tunable band gap and tight-binding parameters in bilayer graphene using infrared spectroscopy. *Physical Review B* 80 (16):165406.
- Lambin, Ph, H. Amara, F. Ducastelle, and L. Henrard. 2012. Long-range interactions between substitutional nitrogen dopants in graphene: Electronic properties calculations. *Physical Review B* 86 (4):045448.
- Lan, J., J.-S. Wang, C. K. Gan, and S. K. Chin. 2009. Edge effects on quantum thermal transport in graphene nanoribbons: Tight-binding calculations. *Physical Review B* 79 (11):115401.
- Landgraf, W., S. Shallcross, K. Türschmann, D. Weckbecker, and O. Pankratov. 2013. Electronic structure of twisted graphene flakes. *Physical Review B* 87 (7):075433.
- Lee, G.-D, C. Z. Wang, E. Yoon, N.-M. Hwang, and K. M. Ho. 2006. Vacancy defects and the formation of local haeckelite structures in graphene from tight-binding molecular dynamics. *Physical Review B* 74 (24):245411.
- Liu, A. Y., R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen. 1989. Atomic arrangement and electronic structure of BC₂N. *Physical Review B* 39 (3):1760.
- Lü, X.-L., Z. Liu, H.-B. Yao, L.-W. Jiang, W.-Z. Gao, and Y.-S. Zheng. 2012. Valley polarized electronic transmission through a line defect superlattice of graphene. *Physical Review B* 86 (4):045410.
- Marconcini, P., A. Cresti, F. Triozon, G. Fiori, B. Biel, Y.-M. Niquet, M. Macucci, and S. Roche. 2012. Atomistic boron-doped graphene field-effect transistors: A route toward unipolar characteristics. *ACS Nano* 6 (9):7942–7947.
- McCann, E. 2006. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Physical Review B* 74 (16):161403.
- Menezes, M. G., R. B. Capaz, and S. G. Louie. 2014. *Ab initio* quasiparticle band structure of ABA and ABC-stacked graphene trilayers. *Physical Review B* 89 (3):035431.
- Min, H., J. E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, L. Kleinman, and A. H. MacDonald. 2006. Intrinsic and Rashba spin–orbit interactions in graphene sheets. *Physical Review B* 74 (16):165310.
- Moon, P. and M. Koshino. 2012. Energy spectrum and quantum Hall effect in twisted bilayer graphene. *Physical Review B* 85 (19):195458.
- Moon, P. and M. Koshino. 2013. Optical absorption in twisted bilayer graphene. *Physical Review B* 87 (20):205404.
- Nakada, K., M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. 1996. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B* 54 (24):17954–17961.
- Neek-Amal, M., L. Covaci, and F. M. Peeters. 2012. Nanoengineered nonuniform strain in graphene using nanopillars. *Physical Review B* 86 (4):041405.
- Nikiforov, I., E. Dontsova, R. D. James, and T. Dumitrică. 2014. Tight-binding theory of graphene bending. *Physical Review B* 89 (15):155437.
- Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306 (5696):666–669.
- Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. 2005. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 438 (7065):197–200.
- Partoens, B. and F. M. Peeters. 2006. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Physical Review B* 74 (7):075404.
- Partoens, B. and F. M. Peeters. 2007. Normal and Dirac fermions in graphene multilayers: Tight-binding description of the electronic structure. *Physical Review B* 75 (19):193402.
- Pease, R. 1952. An X-ray study of boron nitride. *Acta Crystallographica* 5 (3):356–361.

- Peng, Xiangyang, and R. Ahuja. 2008. Symmetry breaking induced bandgap in epitaxial graphene layers on SiC. *Nano Letters* 8 (12):4464–4468.
- Pereira, Vitor M., A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres. 2009. Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Physical Review B* 80 (4):045401.
- Pereira, Vitor M., F. Guinea, J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto. 2006. Disorder induced localized states in graphene. *Physical Review Letters* 96 (3):036801.
- Reich, S., J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón. 2002. Tight-binding description of graphene. *Physical Review B* 66 (3):035412.
- Ribeiro, R. M., M. Pereira Vitor, N. M. R. Peres, P. R. Briddon, and A. H. Castro Neto. 2009. Strained graphene: Tight-binding and density functional calculations. *New Journal of Physics* 11 (11):115002.
- Şahin, H., S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, and S. Ciraci. 2009. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III–V binary compounds: First-principles calculations. *Physical Review B* 80 (15):155453.
- Son, Y.-W., M. L. Cohen, and S. G. Louie. 2006. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters* 97 (21):216803.
- Suárez Morell, E., J. D. Correa, P. Vargas, M. Pacheco, and Z. Barticevic. 2010. Flat bands in slightly twisted bilayer graphene: Tight-binding calculations. *Physical Review B* 82 (12):121407.
- Suárez Morell, E., M. Pacheco, L. Chico, and L. Brey. 2013. Electronic properties of twisted trilayer graphene. *Physical Review B* 87 (12):125414.
- Sule, N. and I. Knezevic. 2012. Phonon-limited electron mobility in graphene calculated using tight-binding Bloch waves. *Journal of Applied Physics* 112 (5).
- Sun, L., Q. Li, H. Ren, H. Su, Q. W. Shi, and J. Yang. 2008. Strain effect on electronic structures of graphene nanoribbons: A first-principles study. *The Journal of Chemical Physics* 129 (7).
- van de Walle, A., M. Asta, and G. Ceder. 2002. The alloy theoretic automated toolkit: A user guide. *Calphad – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 26 (4):539–553.
- van de Walle, A. 2009. Multicomponent multisublattice alloys, nonconfigurational entropy and other additions to the Alloy Theoretic Automated Toolkit. *Calphad – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 33 (2):266–278.
- Vanević, M., V. M. Stojanović, and M. Kindermann. 2009. Character of electronic states in graphene antidot lattices: Flat bands and spatial localization. *Physical Review B* 80 (4):045410.
- Verberck, B., B. Partoens, F. M. Peeters, and B. Trauzettel. 2012. Strain-induced band gaps in bilayer graphene. *Physical Review B* 85 (12):125403.
- Wakabayashi, K., M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sgrist. 1999. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B* 59 (12):8271–8282.
- Wallace, P. R. 1947. The band theory of graphite. *Physical Review* 71 (9):622.
- Zhou, S. Y., G. H. Gweon, J. Graf, A. V. Fedorov, C. D. Spataru, R. D. Diehl, Y. Kopelevich, D. H. Lee, Steven G. Louie, and A. Lanzara. 2006. First direct observation of Dirac fermions in graphite. *Nature Physics* 2 (9):595–599.