

单空位缺陷对石墨纳米带电子结构 和输运性质的影响^{*}

欧阳方平¹⁾ 王焕友^{1,2)} 李明君¹⁾ 肖金¹⁾ 徐慧^{1)†}

1) 中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083)

2) 湘南学院物理系, 郴州 423000)

(2007 年 8 月 8 日收到, 2007 年 11 月 17 日收到修改稿)

基于第一性原理电子结构和输运性质计算, 研究了单空位缺陷对单层石墨纳米带(包括 zigzag 型和 armchair 型带)电子性质的影响. 研究发现, 单空位缺陷使石墨纳米带在费米面上出现一平直的缺陷态能带; 单空位缺陷的引入使 zigzag 型半导体性的石墨纳米带变为金属性, 这在能带工程中有重要的应用价值; 奇数宽度的 armchair 型石墨纳米带表现出金属特性, 有着很好的导电性能, 同时, 偶数宽度的 armchair 型石墨带虽有金属性的能带结构, 但却有类似半导体的伏安特性, 单空位缺陷使得奇数宽度的 armchair 石墨纳米带导电性能减弱, 使得偶数宽度的 armchair 石墨纳米带导电性能明显增强.

关键词: 石墨纳米带, 单空位缺陷, 电子结构, 输运性质

PACC: 7115H, 7155, 7115M, 8160C

1. 引言

石墨纳米带(GNRs), 作为一种新颖的碳基纳米材料, 再次引起了人们的极大关注^[1-9]. 石墨纳米带是具有一定宽度、无限长度的准一维蜂窝构型单层带状石墨片(graphene). 在这种具有开放边的 sp^2 碳网状体系中, 拓扑结构影响电子态和材料功能, 边缘碳原子的几何排列在电子态中发挥重要的作用. 与单壁碳纳米管类似, 石墨带可以分成 armchair 型石墨带(具有 zigzag 边缘)和 zigzag 型石墨带(具有 armchair 边缘). 因为类似碳纳米管(CNTs)的结构和量子限域效应^[10-12], 这种石墨纳米带可能具有类似碳纳米管的电子特性, 有人预言利用石墨纳米带, 可能得到碳纳米管的所有性质.

在石墨纳米带的起初制备过程中, 不可避免地存在各种缺陷, 比如拓扑缺陷^[13-16]、空位^[17-21]和吸附原子^[22-24], 这些缺陷将影响石墨纳米带的性能, 但缺陷效应对其电子输运和热力学特性的影响机理不是很清楚. 我们前期工作报道了石墨纳米带的边缘缺陷效应^[25, 26], 本文工作旨在利用第一性原理电

子结构和输运性质计算, 重点探讨单空位缺陷对单层石墨纳米带的电子结构和输运性质的影响.

2. 计算模型与方法

几何结构优化和电子结构的计算是采用基于密度泛函理论(DFT)平面波赝势方法的 VASP 软件包完成的. 在进行结构弛豫和电子结构的计算中, 采用广义梯度近似(GGA)处理交换相关势能, 布里渊区积分通过 Monkhost-Pack 方法自动产生, 用 $1 \times 1 \times 16$ 的 k 点抽样对应简约布里渊区. 收敛判据设为每个原子受力小于 0.01 eV/\AA , 能量变化小于 0.0001 eV . 经测试, 真空层取 10 \AA , 带间距取 8 \AA .

电子输运性质是采用基于 DFT 和非平衡格林函数(NEGF)的计算程序包 Atomistix ToolKit (ATK) 中的两极体系方法完成的. ATK 能模拟纳米结构体系和纳米器件的电学性质和量子输运性质, 实现了赝势法和原子轨道线性组合法等电子结构计算方法, 在此基础上, 利用非平衡格林函数方法来处理纳米器件在外置偏压下的电子输运性质. 在本工作中, 交换关联函数采取 GGA, 用 $1 \times 1 \times 50$ 的 k 点抽样对

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50504017)、湖南省自然科学基金(批准号 07113102)和中南大学理科发展基金(批准号 08SDF02)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: oyfp04@mails.tsinghua.edu.cn

应简约布里渊区, 自洽计算中的 diagonal mixing parameter 参数设为 0.02, Mesh Cutoff 取为 100 Ry 以达到计算效率和精度的平衡.

为了对应于碳纳米管, 把具有 zigzag 边缘的石墨带称为 armchair 型石墨带, 把具有 armchair 边缘的石墨带称为 zigzag 型石墨带, 如图 1 所示 (其中框表

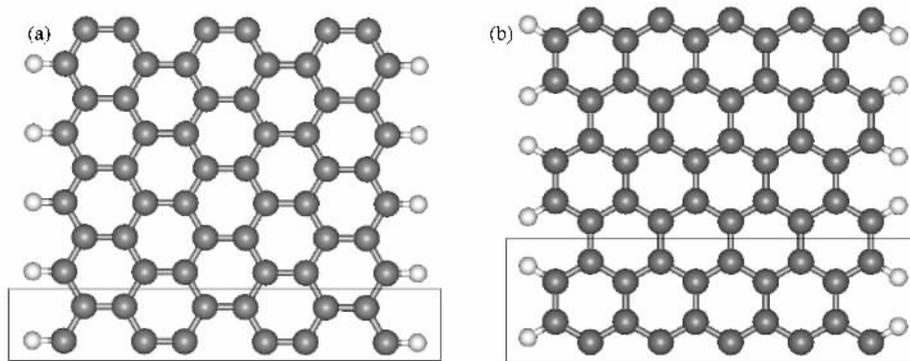


图 1 模型石墨纳米带的分类图 (a) armchair(6,5); (b) zigzag(5,3)

3. 计算结果和讨论

3.1. 完整石墨纳米带的电子结构及其性质

图 2 给出了完整石墨纳米带 am(7,5), am(8,5) 和 zig(7,3), zig(8,3) 费米面附近的能带结构, 图中黑色虚线表示体系的费米能级.

对于 am(7,5), am(8,5) 石墨纳米带, 电子结构均表现出金属性质, 且在波矢 $k > 4\pi/5a_3$ ($a_3 =$

示最小周期性单元). 为了避免悬挂键, 边缘用 H 原子饱和. 同时, 定义两个指标 (m, n) 标定一定宽度和长度的石墨带, 沿宽度方向一排碳原子的个数定义为宽度 m , 沿长度方向最小周期性单元重复的数目定义为长 n . 例如, 图 1(a) 和 (b) 分别表示的 armchair(6,5) 和 zigzag(5,3) 的一个超原胞.

2.42 Å, 为超原胞在 Z 方向的长度) 费米面上下形成两条能带, 出现一条几乎平直的简并的边缘态能带, 对应于边缘氢饱和的碳原子产生的局域态.

对于 zig(7,3), zig(8,3) 石墨纳米带, 与 zigzag 型碳纳米管在费米面附近有着大致相似的能带结构, 表现出半导体特性, 具有一定的能隙. zig(7,3) 能隙极小, 能隙为 0.1 eV, zig(8,3) 能隙为 0.78 eV, 这与 zig($m, 0$) 碳纳米管在 m 是 3 的整数倍时能隙变为 0 而成为金属的性质是相似的.

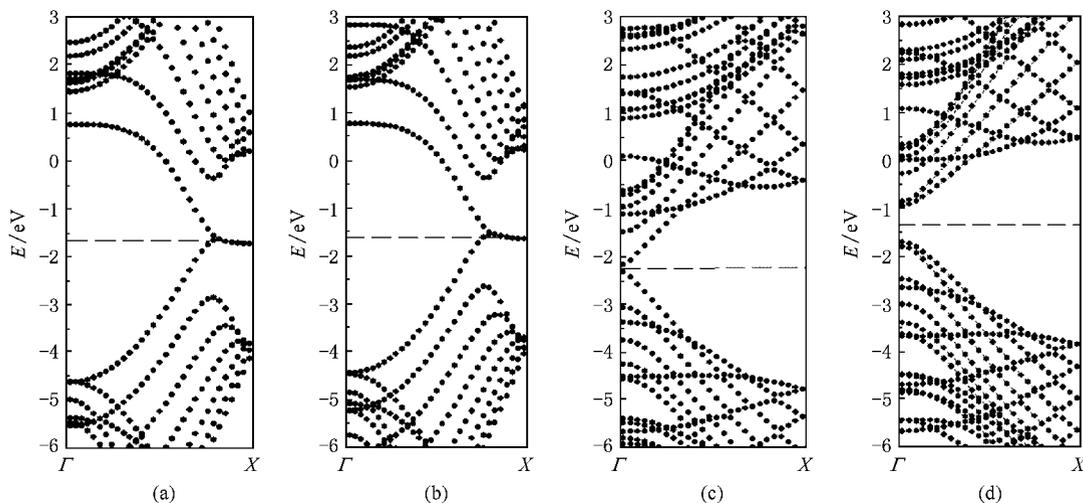


图 2 完整石墨纳米带费米面附近的能带结构 (a) am(7,5); (b) am(8,5); (c) zig(7,3); (d) zig(8,3)

3.2. 含单空位缺陷石墨纳米带的优化结构及电子性质

首先,选定一定宽度和一定长度的石墨纳米带作为待研究的超原胞,在其中去掉一个 C 原子形成单空位缺陷,从而得到含单空位缺陷石墨纳米带.宽度和长度的选择出发于使石墨纳米带边缘处的结构以及两个空位缺陷间的石墨带结构不能发生明显的变化.对于 armchair 型石墨带,由于宽度 m 等于奇数和偶数时,体系具有不同的对称性,因此分两种情况进行计算.对于 zigzag 型石墨带,由于宽度 m 等于 7 和 8 时,体系能隙分别为极小值和极大值^[13],因此我们也对这两种情况进行了计算.考虑到长度的选择原则和计算量的限制,我们最终选定了 arm(7,5), arm(8,5) 和 zig(7,3), zig(8,3) 的石墨带作为超原胞.在以上四种超原胞中去掉一个 C 原子形成单空位,分别记为 arm(7,5)-V, arm(8,5)-V 和 zig(7,3)-V, zig(8,3)-V.其优化的结构如图 3 所示,原来 2 个有悬挂键的 C 原子相互靠近,形成了一个五元环,五元环边缘新形成 C—C 键长在 1.85Å—2.00Å 之间.

图 4 为含单空位缺陷石墨纳米带费米面附近的

能带结构.对于 arm(7,5)-V 单空位缺陷的石墨带,可以看到,在紧贴费米能下面的是两条简并的能带,这说明引入单空位缺陷后边缘态仍然存在.在完整的石墨带中,两条边缘态的能带是属于左右边缘共有的,两边的 C 原子对它们都有贡献.而这里,两条能带中的一条主要来自右边缘 C 原子的贡献,另一条主要来自左边缘 C 原子的贡献.这一变化的产生是由于单空位缺陷的存在使石墨带左右不对称,导致两条边缘态能带变得可分辨了.另外,费米面上面的平直的能带是单空位缺陷引起的局域态.

arm(8,5)-V 单空位缺陷的石墨纳米带与 arm(7,5)-V 单空位缺陷的石墨纳米带能带结构相似.这也说明对于 armchair 型石墨带,宽度对能带结构的影响很小.

对于 zig(7,3)-V 单空位石墨纳米带,单空位缺陷的引入使得完整石墨带带顶的那条能带的能量有所降低,导带底的能带的能量上升,使得能隙从原有的 0.1 eV 增加到 1 eV,同时,能隙中引入了两条和单空位缺陷相关的能带.其中费米能级处那条平直的能带是具有悬挂键原子产生的一个局域态,这和 armchair 单空位石墨带的结果一样;另一条穿过费米能级倾斜的能带主要来自缺陷中构成 9 元环边

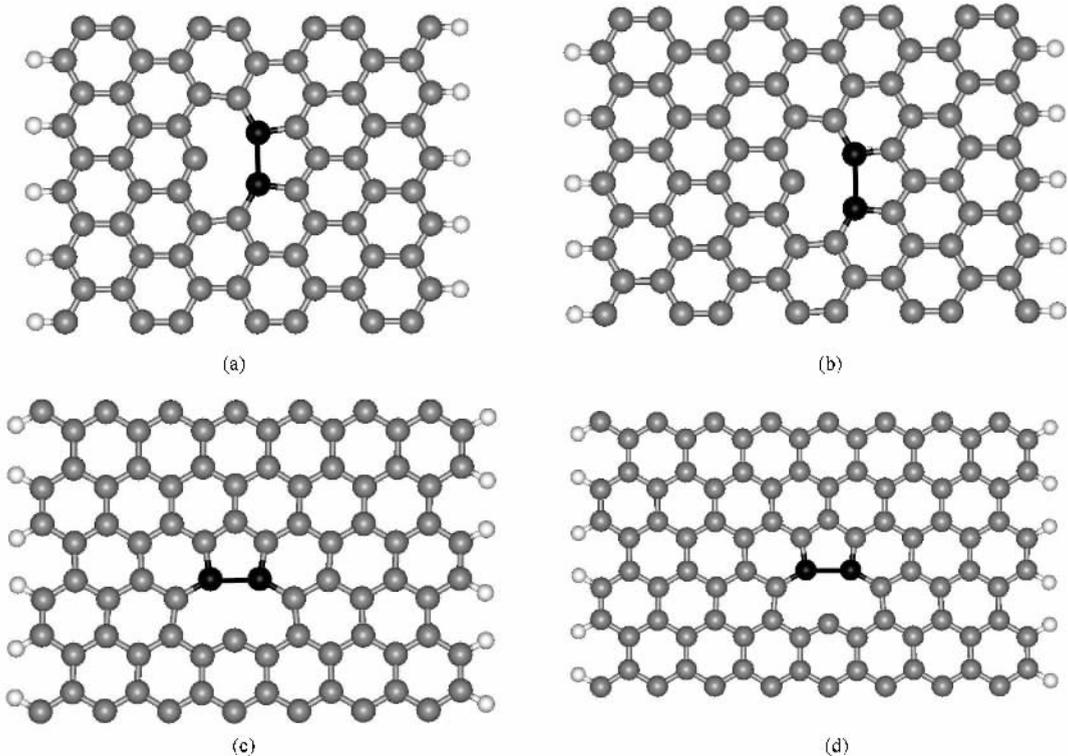


图 3 单空位缺陷模型石墨纳米带的超原胞优化结构图 (a) arm(7,5)-V (b) arm(8,5)-V (c) zig(7,3)-V (d) zig(8,3)-V

缘 C 原子的贡献,因此可认为它是一个缺陷态.由于这两条能带都是半填充的,因此它具有金属性.可

见,单空位缺陷的引入使 zigzag 型半导体性的石墨带变为金属性.

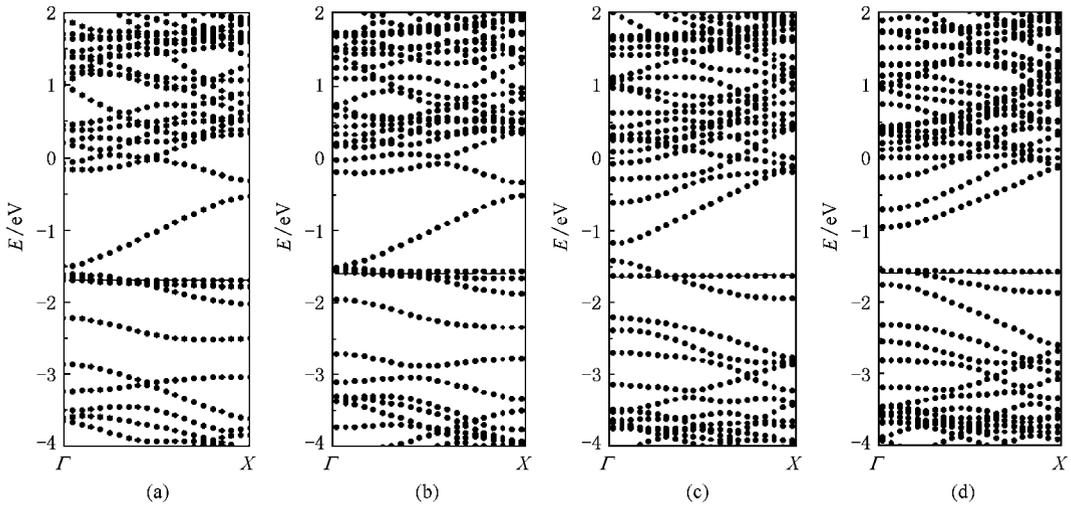


图 4 含单空位缺陷石墨纳米带费米面附近的能带结构 (a) arm(7,5)-V (b) arm(8,5)-V (c) zig(7,3)-V (d) zig(8,3)-V

3.3. 完整和含单空位缺陷型石墨纳米带的输运性质

图 5(a)(b) 分别给出宽度为 7 和 8 的完整 arm 型石墨带的 $I-V$ 特性.可以看出,它们虽然都有金属性的能带结构,但是却有着截然不同的伏安特性.对于 armchair 7 的石墨纳米带,它和金属材料一样有线性的伏安曲线,对于 armchair 8 的石墨纳米带,有类似半导体材料的伏安曲线,在小偏压下电流很小且基本不变,当偏压大于某一值时电流开始显著增大,说明它的导电能力远不如宽度为 armchair 7 的石墨带.

两种宽度石墨纳米带输运性质的不同来自于边缘态分裂开的两条能带性质的不同,而这又是因为体系结构的不同.由于 arm8 石墨带有左右对称性,而 arm7 没有,这就使得两边缘态向中部扩展的结果不同,从而导致输运性质的不同.可见,奇数宽度的 armchair 型石墨纳米带是金属性质,有很好的导电性,并且电流应该集中在石墨纳米带中部,偶数宽度的 armchair 型石墨带虽有金属性的能带结构,但却

有类似半导体的伏安特性.

宽度分别为 7 和 8 的完整 zigzag 型石墨带的 $I-V$ 特性如图 5(d)(e) 所示.对于 zigzag 7 的石墨纳米带,因其能隙很小只有 0.1 eV,有近似线性的伏安曲线,而 zigzag 8 的石墨纳米带能隙很大,表现出典型的半导体材料 $I-V$ 特性.

对于 arm7 型石墨纳米带,单空位缺陷使得电流比完整石墨纳米带的有所降低,原因在于中部的单空位缺陷破坏了原有的输运通路,使输运受到一定限制.对于 arm8 型石墨纳米带,单空位缺陷使得石墨带的电流有显著增大,在正向偏压下伏安曲线基本呈线性,输运能力明显增强.原因在于单空位缺陷破坏了体系原有的左右对称性,从而使费米能级附近的电子结构发生了明显的变化,因此导电性明显增强.

对于 zig7 型石墨纳米带,单空位缺陷对石墨带纳米带的输运性质影响不大,电流只是略有减小,对于 zig8 型石墨纳米带,单空位缺陷对石墨纳米带的输运性质影响不大,仍是半导体型的伏安特性,只是电流略有增减.

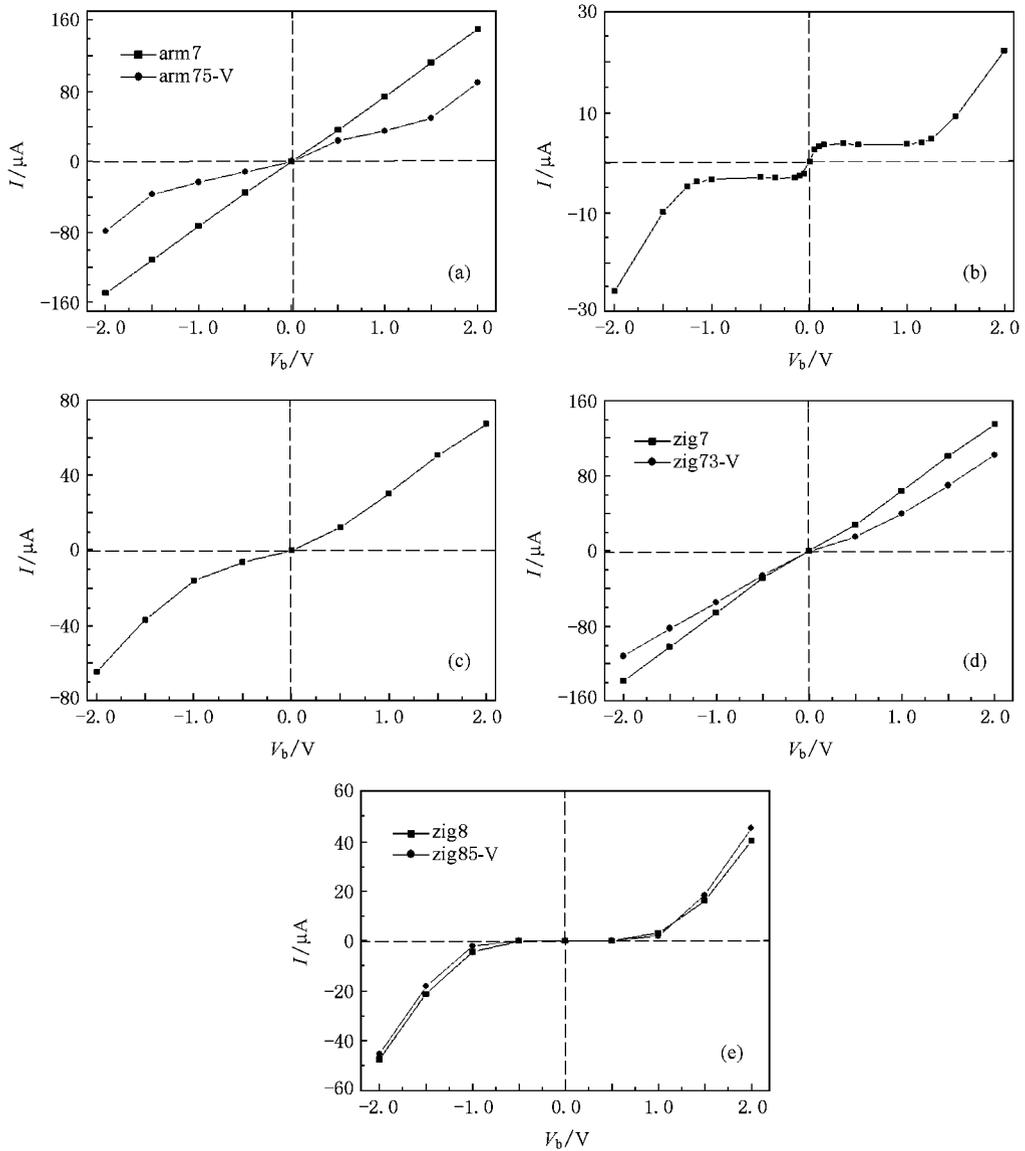


图 5 完整和含单空位缺陷石墨纳米带的伏安特性 (a) arm7 (b) arm8 (c) arm85-V (d) zig7 (e) zig8

4. 结 论

利用第一性原理电子结构和运输性质计算方法,研究了单空位缺陷对单层石墨纳米带的电子结构和运输性质的影响,得到了以下结论:

1. 单空位缺陷使石墨纳米带在紧贴费米面上出现一平直的局域态能带.单空位缺陷的存在使 armchair 型石墨纳米带左右不对称,导致两条边缘态能带变得可分辨了.

2. 单空位缺陷的引入可以使 zigzag 型半导体性的石墨带变为金属性,这在能带工程中有重要的应用价值.

3. 奇数宽度的 armchair 型石墨纳米带表现出金属特性,有很好的导电性能,并且电流应该集中在石墨纳米带中部;偶数宽度的 armchair 型石墨带虽有金属性的能带结构,但却有类似半导体的伏安特性.

4. 单空位缺陷使得奇数宽度的 armchair 石墨纳米带导电性能减弱,使得偶数宽度的 armchair 石墨纳米带导电性能明显增强;单空位缺陷对 zigzag 型石墨带运输性质的影响不像对 armchair 型石墨带那么强烈,尤其是对能隙较大的 zigzag 型石墨带影响很小.这些研究结果将有助于在能带工程中实现裁剪其电子结构.

感谢清华大学物理系黄兵、李缙轶博士的有益讨论.

- [1] Wang J J , Zhu M Y , Outlaw R A , Zhao X , Manos D M , Holloway B C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1265
- [2] Novoselov K S , Geim A K , Morozov S V , Jiang D , Zhang Y , Dubonos S V , Grigorieva I V , Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [3] Zhang Y B , Joshua P , William V , Philip K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 073104
- [4] Zhang Y B , Tan Y W I , Horst L , Philip K 2005 *Nature* **438** 201
- [5] Novoselov K S , Jiang D , Schedin F , Booth T J , Khotkevich V , Morozov S V , Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 10451
- [6] Berger C , Song Z , Li X B , Wu X S , Brown N , Didier M , Li T B , Joanna H , Alexei N , Edward H C , Phillip N , I Walt A de Heer 2006 *Science* **312** 1191
- [7] Yan Q M , Huang B , Yu J , Zheng F W , Zang J , Wu J , Gu B L , Liu F , Duan W H 2007 *Nano Lett.* **7** 1469
- [8] Chen Z , Lin Y M , Rooks M J , Avouris P 2007 *cond-mat/0701599*
- [9] Han M Y , Oezylmaz B , Zhang Y , Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [10] Zhang Z X , Zhang G M , Du M , Jin X X , Hou S M , Sun J P , Gu Z N , Zhao X Y , Liu W M , Wu J L , Xue Z Q 2002 *Chin. Phys.* **11** 804
- [11] Cao J X , Yan X H , Xiao Y , Ding J W 2003 *Chin. Phys.* **12** 1440
- [12] Kong W J , Lü L , Zhang D L , Pan Z W 2005 *Chin. Phys.* **15** 2090
- [13] Stone A J , Wales D J 1986 *Chem. Phys. Lett.* **128** 501
- [14] Xu S C , Irlle S , Musaev D G , Lin M C 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 1355
- [15] Ayako H , Kazu S , Alexandre G , Koki U , Sumio I 2004 *Nature* **430** 870
- [16] Ouyang F P , Huang B , Li Z Y , Xiao J Wang H. Y , Xu H *Appl. Phys. Lett.* Submitted
- [17] Telling R H , Ewels C P , El-Barbary A A , Heggie M I 2003 *Nature Mater.* **2** 333
- [18] Krasheninnikov A V , Nordlund K , Lehtinen P O , Foster A S , Ayuela A , Nieminen R M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 073402
- [19] Ewels C P , Telling R. H , El-Barbary A A , Heggie M I , Briddon P R 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 25505
- [20] Amorim R G , Fazzio Antonelli A A , Novaes F D , da Silva A J R 2007 *Nano Lett.* **7** 2459
- [21] Lee G D , Wang C Z , Yoon E , Hwang N M , Kim D Y , Ho K M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 205501
- [22] Lehtinen P O , Foster A S , Ayuela A , Krasheninnikov A , Nordlund K , Nieminen R M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 17202
- [22] Nordlund K , Keinonen J , Mattila T 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 699
- [23] Talapatra S , Ganesan P G , Kim T , Vajtai R , Huang M , Shima M , Ramanath G , Srivastava D , Deevi S C , Ajayan P M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 097201
- [24] Ma Y , Foster A S , Krasheninnikov A V , Nieminen R M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205416
- [25] Ouyang F P , Xu H , Wang H Y , Xiao J 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 328 [in Chinese] [欧阳方平、徐 慧、王焕友、肖 金 2008 *物理化学学报* **24** 328]
- [26] Ouyang F P , Xu H , Wang H Y , Wei C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1073 [in Chinese] [欧阳方平、徐 慧、王焕友、魏 辰 2008 *物理学报* **57** 1073]

Study on electronic structure and transport properties of graphene nanoribbons with single vacancy defects^{*}

Ouyang Fang-Ping¹⁾ Wang Huan-You^{1,2)} Li Ming-Jun¹⁾ Xiao Jin¹⁾ Xu Hui^{1)†}

¹ *School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China*

² *Department of Physics, Xiangnan University, Chenzhou 423000, China*

(Received 8 August 2007 ; revised manuscript received 17 November 2007)

Abstract

Based on first-principles electronic structure and transport calculations, we have studied electronic structure and transport properties of graphene nanoribbons with single vacancy defects. It is shown that introduction of the single vacancy defects leads to a flat band belt at the Fermi energy level for graphene nanoribbons and the semiconductor-metal transition in zigzag semiconducting graphene nanoribbons, which is useful in the energy-band engineering. Armchair graphene nanoribbons with odd width are metallic with good electric conduction while armchair graphene nanoribbons with even width have metallic band structures with character of the group IV semiconductor. Single vacancy defects weakens the conduction of armchair graphene nanoribbons with odd width while obviously strengthens the conduction of armchair graphene nanoribbons with even width.

Keywords : graphene nanoribbons , single vacancy defects , electronic structure , transport properties

PACC : 7115H , 7155 , 7115M , 8160C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50504017), the Natural Science Foundation of Hubei Province (Grant No.07113102) and the Science Develop Foundation of Central South University (Grant No.08SDF02).

[†] Corresponding author. E-mail : oyfp04@mails.tsinghua.edu.cn