

含 Stone-Wales 缺陷 zigzag 型石墨烯纳米带的电学和光学性能研究*

王志勇¹⁾²⁾ 胡慧芳^{1)†} 顾林¹⁾ 王巍¹⁾ 贾金凤¹⁾

1) (湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

2) (桂林理工大学理学院, 桂林 541004)

(2010年4月17日收到; 2010年5月18日收到修改稿)

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理对 zigzag 型石墨烯纳米带中含有不同 Stone-Wales 缺陷的电子结构特性和光学性能进行研究. 考虑了两种模型: 不计电子自旋和考虑电子自旋的情况. 研究发现: 不计电子自旋情况下, 含对称 Stone-Wales 缺陷的石墨烯纳米带在缺陷区域出现了凹凸不平的折皱构型, 两种不同的 Stone-Wales 缺陷都引起了电荷的重新分布. 考虑电子自旋时, Stone-Wales 缺陷的引入对石墨烯纳米带自旋密度有显著影响, 也引起了不同自旋的电子态密度的变化. 进一步研究了纳米带的光学性能, 发现引入不同的 Stone-Wales 缺陷使得吸收和反射谱发生了较大变化, 其峰位发生了红移.

关键词: 石墨烯纳米带, Stone-Wales 缺陷, 电子结构, 光学性能

PACS: 71.20.Tx, 71.15.Mb, 78.20.Ci, 61.72.Bb

1. 引言

自从 2004 年 Geim 等人发现石墨烯以来^[1], 由于其独特的电学性能及在器件应用方面的巨大潜力, 石墨烯纳米带作为一种新型的碳基纳米材料引起了人们的极大关注^[2-9], 石墨烯纳米带可以根据边缘裁剪的不同形状来分类, 边缘是 zigzag 型的称为 zigzag 型石墨烯纳米带, 而边缘是 armchair 型的称为 armchair 型石墨烯纳米带. 石墨烯的电学、热学、光学和力学性能对晶格不完整非常敏感^[10-12], 且在实验制备过程中也不可避免地会产生缺陷, 比如, 空位缺陷, 拓扑缺陷等, 所以研究石墨烯纳米带的缺陷是非常重要的. Son 等人^[13]研究了在外场的作用下石墨烯纳米带的自旋特性, Jeong 等人^[14]研究了五-七缺陷在石墨烯中的稳定性, 本文旨在应用基于密度泛函理论的第一性原理针对不计电子自旋和引入电子自旋两种情况, 研究不同的 Stone-Wales (SW) 缺陷对石墨烯纳米带的电子学性能和光学性能的影响, 探讨缺陷对石墨烯纳米带电学和光

学性能影响的机理, 为器件的设计提供理论的参考.

2. 计算模型和方法

本文使用基于密度泛函理论 (DFT) 的 SIESTA^[15,16] 软件包进行计算. 采用广义梯度近似 (GGA) 来处理交换关联势能, 选取 PBE 交换关联函数^[17,18], 使用基组 DZP, 截断能取 200Ry.

以 zigzag 型石墨烯纳米带为研究对象, 取图 1 (a) 中方框内的模型作为一个元胞 (共 48 个碳原子), 其中 C—C 键的键长为 1.410 Å, 另外, 研究的体系在 Y 轴方向采用了周期边界条件 (图 1 (a) 中箭头所示), 同时为了消除边缘效应, 在石墨烯纳米条带的边缘用氢原子终端. 计算选取的超原胞大小为 $20 \times 9.84 \times 20$, 结果表明这样的距离足以忽略最近邻石墨烯纳米带之间的相互作用.

3. 计算结果与讨论

首先, 我们研究了引入 SW 缺陷对石墨烯纳米

* 国家自然科学基金 (批准号: 90923014, 10974050), 湖南省自然科学基金 (批准号: 09JJ3101) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: guf66958@hnu.cn

带的几何结构的影响. 图 1(a)给出理想的石墨烯纳米带的几何结构. 其中键 1, 2, 3 的键长分别为 1.450, 1.438, 1.436 Å, 而键 4, 5, 6 的键长分别为 1.423, 1.422 和 1.410 Å, 整个体系沿 Y 轴对称分布. 我们通过旋转一个 C—C 键构成 SW 缺陷, C—C 键上两个碳原子的位置发生明显改变, 引起 SW 缺陷区域的局部变化, 则 SW 缺陷密度可以定义为: 旋转 C—C 键上的两个碳原子与体系的碳原子总数目之比. 由此可知我们研究体系中的缺陷密度约为百分之四, 在实验研究的范围内. 引入非对称 SW 后, 几何结构发生明显变化, 图 1(b)中, 两个相邻七元环的共有键 7 的键长为 1.361 Å, 为该体系中最短的 C—C 键, 相邻七元环和五元环的共有键 8, 9 及 18, 19 的键长分别为 1.480, 1.472, 1.470, 1.471 Å; 七元环与六元环的共有键 13, 15, 16, 17 及 23, 25, 26, 27 的键长分别为 1.431, 1.467, 1.474, 1.433,

1.437, 1.478, 1.475, 1.438 Å; 五元环与六元环的共有键 10, 11, 12, 20, 21, 22 的键长分别为 1.405, 1.411, 1.406, 1.417, 1.416, 1.410 Å. 而其中键 14 是该体系中最长的 C—C 键, 其键长为 1.497 Å. 由于键长的较大改变, 导致六元环中键角发生变化, 键 17 所在的六元环中键角最大为 127.497°, 最小为 113.205°, 与理想的石墨烯纳米带边缘六元环相应键角相比发生一个约为 7° 的角度偏转, 五元环中最大键角为 111.797°, 最小键角为 102.940°, 而七元环中最大键角为 138.803°, 最小键角为 122.533°, 键长和键角的较大变化使得整个体系在 Y 轴方向的镜像对称性被破坏. 值得注意的是, 引入非对称 SW, C—C 键长在 1.361 Å 与 1.497 Å 之间变化, 键长的变化与体系热涨落是相关的, 分析认为: 在 X 轴方向出现的晶格扭曲正是体系热涨落的体现.

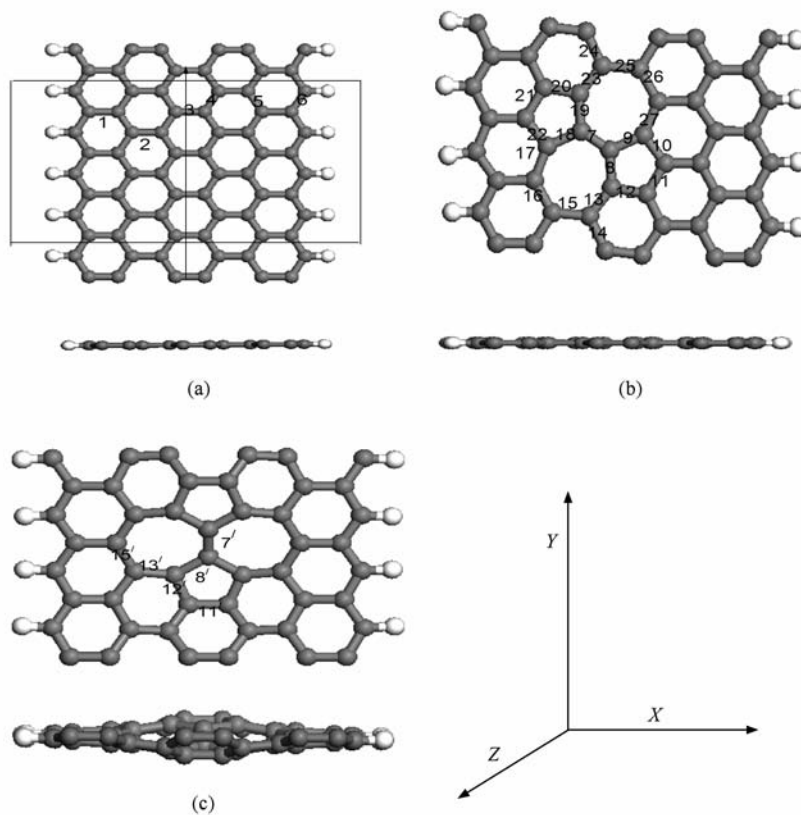


图 1 (a), (b), (c) 分别为优化后理想的、含非对称 SW 缺陷和对称 SW 缺陷的 zigzag 石墨烯纳米带的正视图和俯视图(图中阿拉伯数字表示 C—C 键的序号)

引入对称的 SW 后, 整个体系仍沿 Y 轴方向对称, 但键长和键角发生了变化, 有趣的是, 键 7' 长为 1.358 Å, 也为体系中最短的 C—C 键, 这与含非对称 SW 缺陷的体系相似, 键 8' 长为 1.468 Å, 为最长

的 C—C 键, 键 12' 长为 1.396 Å, 键 11' 长为 1.429 Å, 键 13' 长为 1.457 Å, 键 15' 长为 1.437 Å. 七元环中最大键角为 138.351°, 最小键角为 121.785°, 而五元环中最大键角为 113.789°, 最小键角为

101.271°。结果发现,体系中的 C—C 键长在 1.358 Å 与 1.468 Å 之间变化. 值得注意的是,引入对称 SW 缺陷,由于在 Y 轴方向体系是对称的,键长变化引起了晶格收缩,导致体系的几何结构在 Z 轴方向发生了弯曲,缺陷处一个五元环上的碳原子向上突起,而另一五元环上的碳原子向下凹陷,从而形成一种折皱构型(图 1(c)). 计算结果表明,上述两种 SW 缺陷的引入,在局部范围内引起了几何结构的改变,整个体系中 C—C 键长的变化一部分来源于体系本身的热涨落,另一部分则源于 SW 缺陷的引入.

石墨纳米条带几何结构的变化必导致其电子结构的变化. 对于理想的石墨烯纳米条带,子能带 1 和 2 在费米能级处存在部分重合,而在 Γ 点与 X 点之间距离约 2/3 处(靠近 X 点)分裂,并分别与子能带 3 和 4 在 X 点处相交,可知所研究的理想 zigzag 石墨烯纳米带是金属性的,这与 Huang 等人^[19]的结果相符合. 引入非对称 SW 缺陷后破坏了石墨烯纳

米带的对称操作(图 2(b)),费米能级附近子能带的对称性被破坏,能带的简并度消失. 子能带 1 和 2 分裂成两条不相交的子能带,并分别与子能带 3 和 4 分开. 子能带 4 向费米能级移动并趋于平坦,其带宽由原来约 1.4 eV 减小为约 0.1 eV. 子能带 5 形状明显变化,带宽增大,并向费米能级靠近. 子能带 3 的带宽减小. 引入对称 SW 缺陷后(图 2(c)),费米能级向能量高的方向移动,费米能级附近能带的简并度消失,子能带 1 和 2 分裂并趋于平坦,子能带 3 和子能带 4 向费米能级靠近且带宽变窄,子能带 5 直接朝下弯曲,与图 2(b)中相应的能带相比,该能带远离了费米能级. 与理想的和含非对称 SW 缺陷的体系比较分析可得:子能带 3 和 4 更靠近费米能级,且在 X 点处子能带 1 和 2 趋于平坦,这是由于石墨烯纳米带的晶格变形产生了折皱,从而产生了一个不均匀的规范场,导致费米能级附近部分子能带出现平坦形状,这与 Costamagna 等人的研究分析相符合^[20].

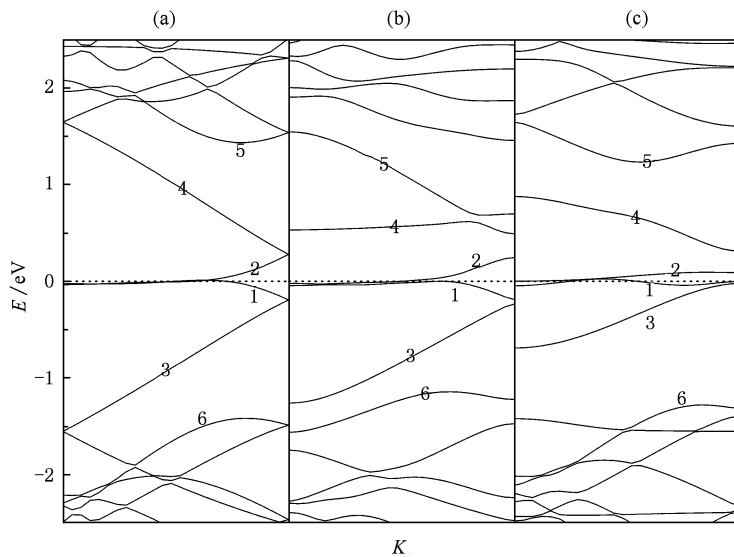


图2 (a),(b),(c)分别表示理想的、含非对称 SW 缺陷和含对称 SW 缺陷模型的能带图,波矢 K 是从 Γ 点到 X 点,费米能级设置在 0.0 eV 处,用点线表示

图 3 分别表示了三种模型的电荷密度分布. 对于理想纳米条带,沿 X 轴方向,边缘碳原子附近的电荷密度分布比中间部分的小,中间区域的电荷密度分布从纳米带的右边向左边递减(图 3(a)). 引入非对称 SW 缺陷后,大部分碳原子之间都发生了电荷的转移,键 7 的两个碳原子分别与键 8,9,18,19 上的碳原子之间发生了较大的电荷转移(约 0.034 eV). 在缺陷附近的区域 1(图 3(b)),两个

碳原子之间的电荷分布由三角形形状变化为条形,在区域 2(图 3(b)),相邻碳原子之间的电荷分布由三角形形状变化为比较均匀的方形. 引入对称 SW 缺陷后,在缺陷部分,七元环上碳原子的电荷向五元环上的碳原子转移,七元环中心电荷密度为零的区域增大,而五元环中心电荷密度增大. 图 3(c)所示的五元环上的碳原子与近邻碳原子之间发生了较大电荷转移(约 0.040 eV),图 3(d) 中所示的另

一五元环上的碳原子与近邻碳原子之间的电荷转移为 0.039 eV,都发生在键 7' 上的碳原子与近邻碳原子之间. 这与含非对称 SW 缺陷体系的情况类似: 较大电荷转移都发生在体系中最短的 C—C 键与紧

邻的碳原子之间. 这是由于七元环具有负曲率,周围的电荷被排斥,电荷密度减小,而五元环具有正曲率,对周围的电荷吸引,电荷密度增大,我们的研究与 Cortijo 等人的结果^[21,22]比较吻合.

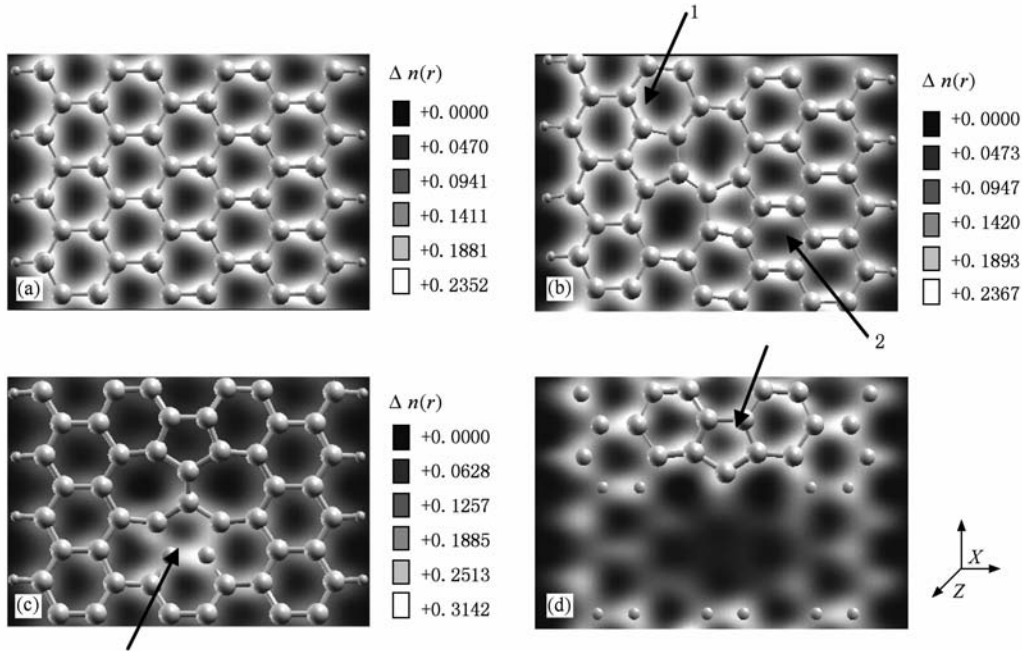


图3 (a), (b)分布表示理想的和非对称 SW 缺陷石墨烯纳米带的电荷密度图, (c), (d)表示对称 SW 缺陷石墨烯纳米带缺陷部分的电荷密度图,旁边是颜色对照条码. (b) 中用数字 1 和 2 分别表示两个区域. (c), (d) 图中的箭头分别指出两个五元环

图 4 给出了自旋密度的分布图. 在图 4(a) 中, 两个边缘分别以 α 自旋和 β 自旋为主, 逐渐向中间

递减, 在 X 轴方向的中心区域, α 自旋和 β 自旋的自旋密度大小相等而方向相反使其净自旋密度为零.

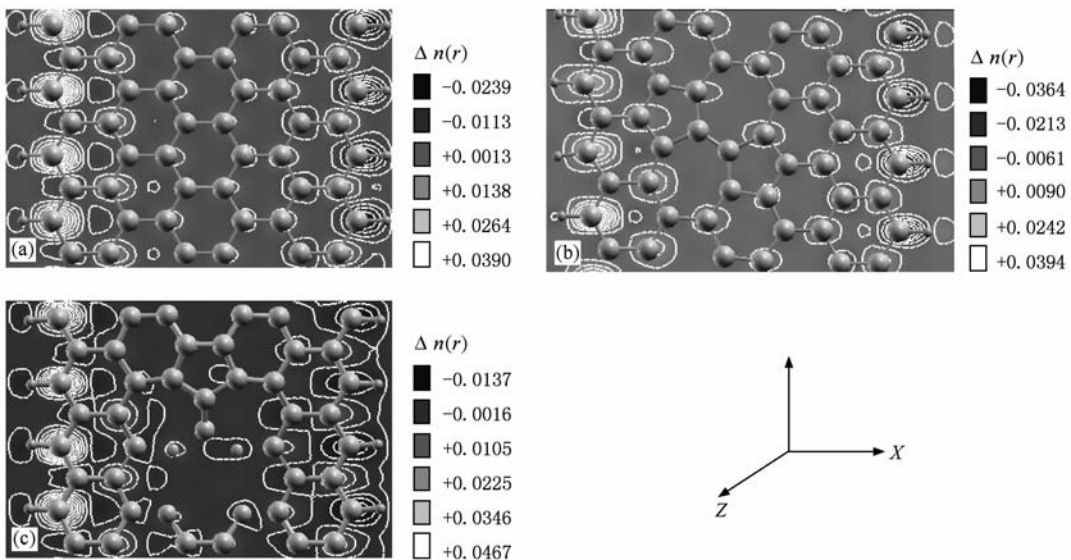


图4 (a), (b), (c)分别表示理想的、非对称 SW 缺陷和对称 SW 缺陷的石墨烯纳米带的自旋密度分布图, 附有颜色对照条, 正值表示 α 自旋的自旋密度, 负值表示 β 自旋的自旋密度

引入非对称 SW 缺陷后,两个边缘的自旋密度呈不均匀分布,缺陷区域部分碳原子周围的净自旋密度增大,可见缺陷的引入引起了自旋密度的重新分布(图 4(b)),为了说明含非对称 SW 缺陷石墨烯纳米带自旋密度的变化,本文计算了三种模型的自旋态密度,计算结果表明:理想的和含对称 SW 缺陷的模型, α 自旋和 β 自旋的态密度呈现对称分布;而含非对称 SW 缺陷的模型,在费米能级附近, α 自旋和 β 自旋的态密度峰的位置发生了相对位移,且峰的大小发生了变化,分析认为与含非对称 SW 缺陷体系的镜像对称被破坏相关.当引入对称 SW 缺陷后,体系的两个边缘仍分别以 α 自旋和 β 自旋为主,总体来看沿 Y 轴方向呈对称分布(图 4(c)).

我们还计算了三种模型的光学性能.图 5 给出了理想的(a)、含非对称 SW 缺陷(b)和含对称 SW 缺陷(c)石墨烯纳米带的吸收谱.结果表明:理想石墨烯纳米带在能量约为 10.05 eV 和 11.39 eV 处出现了两个吸收峰,随着能量的增加,在 15.0—21.0 eV 的范围内吸收明显减小,而在 21.8—28.9 eV 的区域内吸收增强,当能量大于 42.8 eV 时,吸收逐渐趋向于零.引入非对称 SW 缺陷后,在能量约为 8.77 eV 和 10.26 eV 处分别出现了吸收峰,和理想石墨烯纳米带吸收曲线相比,吸收系数的极大值发生了红移,有趣的是,第一极大值与第二极大值之间的吸收谱与理想体系中相应的吸收谱相比大(约)四个数量级,分析认为与非对称 SW 缺陷的引入有关,值得注意的是,在 10.8—12.8 eV 的能量范围内吸收呈现振荡衰减状况.引入对称 SW 缺陷后,吸收曲线在能量约为 8.53 eV 和 10.08 eV 处分别出现了吸收峰,与理想模型中相应的吸收峰相比,吸收谱出现了红移,第一吸收峰的峰值约为理想和含非对称 SW 缺陷体系的第一吸收峰值的 2 倍,且第一极大值与第二极大值之间的吸收谱与含非对称 SW 体系中相应的吸收谱相比,大小约为 2 倍,分析认为:吸收系数的急剧增大可能与体系的折皱构型密切相关.

图 6 给出了理想的(a)、含非对称 SW 缺陷(b)和含对称 SW 缺陷(c)石墨烯纳米带的反射谱,从图中可以发现,在能量小于 12 eV 的低能区,理想石墨烯纳米带在 $E = 10.03$ eV 和 $E = 11.46$ eV 处出现了两反射峰,引入非对称 SW 缺陷后,反射峰分别移到 8.74 eV 和 10.29 eV 处(图 6(b)).在图 6(c)中,在 9.08 eV 附近有一个反射极大值,与吸收

谱线在此处出现一极小值相对应,该反射极大值与图 6(a)和 6(b)中相应极大值相比大一个数量级,分析认为:由于引入对称 SW 缺陷,体系在 Z 轴方向出现了折皱的构型,使得入射光在该体系表面的反射增强,主要从反射谱的峰值体现出来,且三种模型的反射谱与吸收谱相互比较对应.

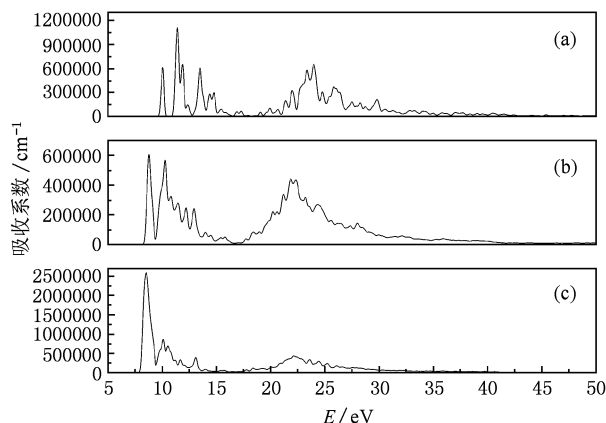


图 5 (a),(b),(c)分别表示理想石墨烯纳米带、非对称 SW 缺陷石墨烯纳米带和对称 SW 缺陷石墨烯纳米带的吸收光谱

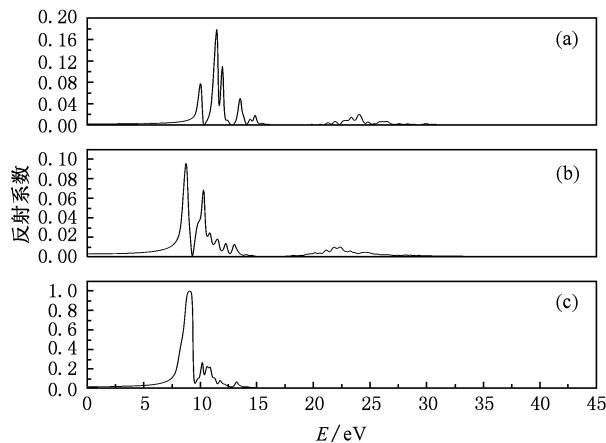


图 6 (a),(b),(c)分别表示理想石墨烯纳米带、非对称 SW 缺陷石墨烯纳米带和对称 SW 缺陷石墨烯纳米带的反射光谱

通过以上分析表明,在引入不同 SW 缺陷后,与理想石墨烯纳米带相比,吸收和反射谱的极大值都发生了红移,且峰值大小也发生了变化.

4. 结 论

本文利用基于密度泛函理论的 SIESTA 软件,对理想的、非对称 SW 缺陷和对称 SW 缺陷的模型进行了电子结构的计算,对其几何结构的变化和电

荷密度进行了研究,探讨了不计电子自旋和考虑电子自旋情况下它们的电子结构特征,另外还研究了三种模型的光学性能.得到的结论是:在引入对称的SW缺陷的情况下,几何结构在Z方向出现了褶皱构型,对于两种不同SW缺陷,电荷密度分布都发生了明显的变化;在考虑自旋的情况下,引入非对

称SW缺陷以后,由于破坏了石墨烯纳米带的对称操作, α 自旋和 β 自旋的态密度发生了显著的变化.引入SW缺陷后的石墨烯纳米带的吸收和反射谱也发生了明显的红移.本文为含SW缺陷的石墨烯纳米带电子和光学器件的设计与应用提供了理论参考.

- [1] 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
- [2] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [3] 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
- [4] Pisani L, Chan J A, Montanari B, Harrison N M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 064418
- [5] Han M Y, Oezylmaz B, Zhang Y, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [6] Sun J T, Du S X, Xiao W D, Hu H, Zhang Y Y, Li G, Gao H J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3008
- [7] Wei Y, Tong G P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1931 (in Chinese) [韦勇、童国平 2009 物理学报 **58** 1931]
- [8] Hu H X, Zhang Z H, Liu X H, Qiu M, Ding K H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7156 (in Chinese) [胡海鑫、张振华、刘新海、邱明、丁开和 2009 物理学报 **58** 7156]
- [9] Jin Z F, Tong G P, Jiang Y J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8537 (in Chinese) [金子飞、童国平、蒋永进 2009 物理学报 **58** 8537]
- [10] Zhang Y, Tan J W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [11] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [12] Heersche H B, Jarillo-Herrero P, Oostinga J B, Vandersypen L M K, Morpurgo A F 2007 *Nature* **446** 56
- [13] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [14] Jeong B W, Ihm J, Lee G D 2008 *Phys. Rev. B.* **78** 165403
- [15] Soler J W, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys. Condens. Matter.* **14** 2745
- [16] Ordejón P, Artacho E, Soler J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** R10441
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [19] Huang B, Yan Q, Zhou G, Wu J, Gu BL, Duan W H, Liu F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 253122
- [20] Costamagna S, Hernandez O, Dobry A 2010 *Phys. Rev. B.* **81** 115421
- [21] Cortijo A, Vozmediano A H 2007 *Eur. Phys. Lett.* **77** 47002
- [22] Cortijo A, Vozmediano M A H 2007 *Eur. Phys. J. Special Topics* **148** 83

Electronic and optical properties of zigzag graphene nanoribbon with Stone-Wales defect*

Wang Zhi-Yong¹⁾²⁾ Hu Hui-Fang^{1)†} Gu Lin¹⁾ Wang Wei¹⁾ Jia Jin-Feng¹⁾

1) (College of Physics and Microelectronics Science, Hunan University, Changsha 410082, China)

2) (College of Science, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

(Received 17 April 2010; revised manuscript received 18 May 2010)

Abstract

Using the first principle based on the density-functional theory, we have studied the electronic structures and optical properties of zigzag graphene nanoribbon with different Stone-Wales defects. We take two kinds of models, namely that with and without spin polarization, into consideration. The results suggest that graphene nanoribbon with symmetrical Stone-Wales defect has the concavo-convex geometry structure in the defective region without considering spin polarization, both kinds of Stone-Wales defects give rise to the charge redistribution. The spin density of graphene nanoribbon with Stone-Wales defects is obviously affected by considering spin polarization, which leads to the changes of density of states for different kinds of spin. We have further investigated the optical properties of the graphenene nanoribbons; it was found that the peaks of absorption and reflectance have significant changes in the graphene nanoribbon with the presence of Stone-Wales defects, and red shift is observed when compared with the perfect graphene nanoribbon.

Keywords: graphene nanoribbon, Stone-Wales defect, electronic property, optical property

PACS: 71.20.Tx, 71.15.Mb, 78.20.Ci, 61.72.Bb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90923014 and 10974050) and the Natural Science Foundation of Hunan Province (Grant No. 09JJ3101).

† Corresponding author. E-mail : gulf66958@hnu.cn