

带状碳单层与石墨基底之间相互作用的第一性原理计算

于冬琪 张朝晖[†]

(北京大学物理学院, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2010 年 5 月 25 日收到; 2010 年 6 月 13 日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究边缘为 Armchair 型带状碳单层与石墨基底的相互作用, 结果发现, 其间的相互作用导致双方发生变形, 带状碳单层的禁带宽度较其独立存在时有所减小, 但石墨基底的作用并不改变其能带结构的基本特征.

关键词: 带状碳单层, 第一性原理计算, 能带结构

PACS: 61.46.Km, 73.22.Gk

1. 引言

众所周知, 石墨 (HOPG) 是一种层状材料, 层间的作用非常微弱, 可以解理出碳的薄层, 然而直到近些年人们才发现, 解理出的碳薄层可以薄到一个碳原子层, 并且成为一种结构稳定的纳米材料, 即“碳单层” (graphene)^[1-3]. 碳单层具有非常优异的电输运性能, 在纳电子器件方面有着巨大的应用前景^[4], 因此碳单层材料及器件的制备成为备受关注的研究热点. 现今, 除了机械解理的方法以外, 人们也尝试用各种各样的物理化学方法生长碳单层材料^[5-7], 然而正如机械解理石墨的方法一样, 生长出来的有碳单层但更多是含有若干个碳原子层的碳多层. 那么除了继续致力于碳单层的制备技术以外, 探讨碳多层的性能和应用就是一个很有价值的科学问题.

在解理后的石墨表面常常可以看到大小不一、形状各异的碳单层碎片, 其中的大部分呈现窄而长的带状^[8,9]. 孤立存在的带状碳单层可以是半导体性的, 也可以是金属性的, 就像单壁碳管一样, 主要取决于其长度方向与碳单层晶向的关系和它们的宽度^[10,11]. 具有 Armchair 型边缘结构的带状碳单层可以具有半导体性的导电特征^[12,13], 这样的带状碳单层如果处在石墨之上也能保持其基本的属性, 那

么就有可能在石墨或者碳薄层之上直接制备碳单层及器件. 本文利用第一性原理的计算方法^[14], 研究边缘为 Armchair 型带状碳单层与石墨表面之间的相互作用, 结果表明, 石墨基底对这类碳单层的作用表现在使其导带底下移从而禁带宽度变小, 但并不改变碳单层的基本导电属性.

2. 计算模型

所谓 Armchair 型指的是沿着长度方向相邻的两个碳原子在边缘形成了 π 状的悬键. 这类带状碳单层的导电性与其宽度密切相关, 按惯例其宽度 N 就是其 π 键沿纵向延伸而成的列的数目, 如图 1(a) 中的虚线所示. 为了较为准确地获得石墨对碳单层导电性的影响, 我们分别优化孤立的和处在石墨上的带状碳单层并计算各自的能带结构. 结构优化和能带计算利用的是 Materials Studio 软件包的 CASTEP 模块^[15]. 构造的超元胞结构如图 1(b) 所示, 在平行于碳单层的方向上留有 1.1 nm 的带间距、在垂直于碳单层的方向上留有 1.7 nm 厚的真空层, 以避免因电子云重叠引起石墨带之间的耦合. 带状碳单层在石墨表面按照 ABAB 的堆积方式放置, 考虑石墨层间作用较微弱, 在超元胞中只保留两个完整的石墨单层作为基底, 并保持下面一层的原子坐标在结构优化过程中固定不变. 计算

[†] 通讯联系人. E-mail: zhangzh@pku.edu.cn

使用的是超软赝势,采用 Monkhorst-Pack 方法选择 K 点,使用 PBE 形式的 GGA 广义梯度近似计算交换关联函数,平面波截断能设置为 280 eV. 优化过程的能量收敛标准设置为 1×10^{-5} eV/atom,晶体

内应力收敛标准为低于 0.03 eV/nm,原子最大位移收敛标准小于 1×10^{-4} nm,能量收敛标准设置为 1×10^{-6} eV/atom,能带结构取样 K 点设置为 $50 \times 1 \times 1$.

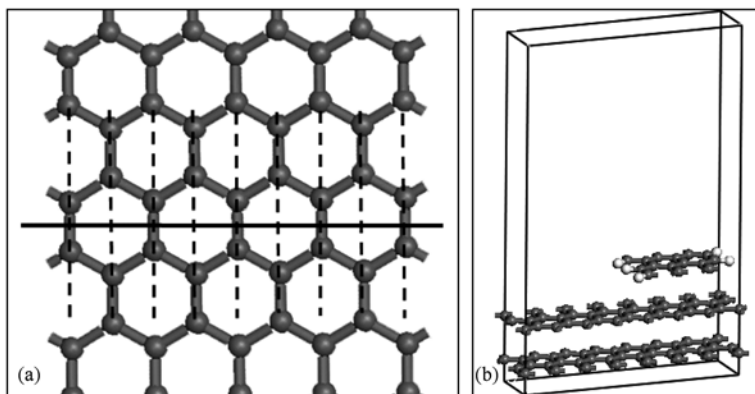


图1 模型示意图(图中灰色为碳原子,白色为氢原子) (a) 宽度 $N=9$ 的 Armchair 型带状碳单层;(b) 计算所用的超元胞模型

3. 计算结果和讨论

具体计算了宽度 $N=3$ 到 9 的 Armchair 型带状碳单层与石墨基底的相互作用. 结构优化的结果显示,一方面石墨基底在与带状碳单层接触的区域出现凹陷,另一方面碳单层本身因相应地朝着相反方向的凸起而弯曲,具体的优化形态如图 2(a) 所示. 由于远离碳单层处的层间距是半无限大石墨晶体向外松弛的结果,带状碳单层的存在显然阻止了它下面的石墨向外移动. 从图像上来看,碳单层边缘与基底之间似乎存在某种相互吸引的作用而内部似乎相互排斥,造成碳单层下方的层间距总是小于它以外的层间距. 用远离碳单层处的基底层间距 a 与碳单层下方的层间距 b 的差值表示相对变形,发

现这个差值随着碳单层的宽度线性增加直到到 $N=7$,随后缓慢增加趋于饱和,如图 2(b) 所示. 按照这个变化趋势,碳单层的宽度趋于无限大而形成的结构模型具有一个刚性底层和在它上面的两个可自由松弛的单层,其层间距小于在一个刚性底层上加一个单层的模型的层间距. 由于在计算中将半无限大的石墨简化成由一个刚性底层加上一个自由单层的模型,才出现层间距随层数的变化,这在真实的半无限大石墨上是不可能发生的. 实际的情况应该是,带状的碳单层使得它下面的石墨层凹陷,但当它的宽度足够大的时候,带中间下方的凹陷的石墨层应该向上恢复到石墨表面应有的层间距. 可见,碳单层和其下方石墨层的变形是碳单层的边缘效应,当碳单层较窄的时候,两个边缘的效应耦合才使得它下方的石墨层凹陷.

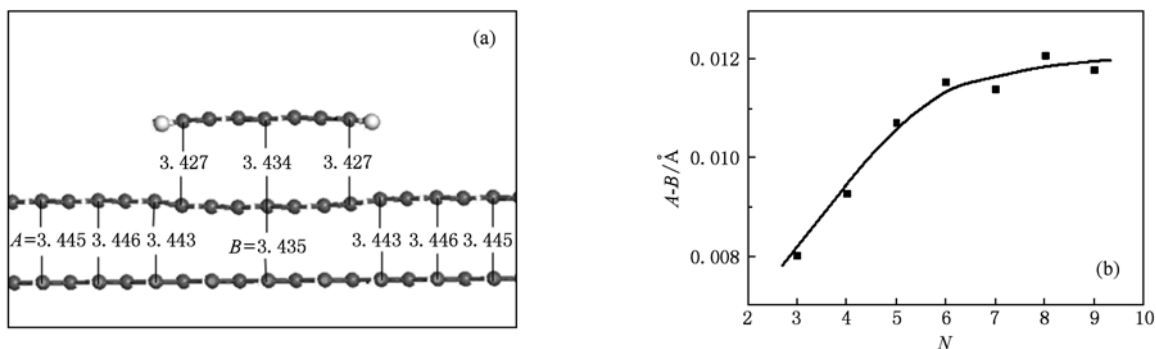


图2 Armchair 型带状碳单层与石墨基底的相互作用 (a) 宽度 $N=7$ 的 Armchair 型带状碳单层在石墨上的优化结构示意图, A 和 B 的数值分别表示远离带状碳单层处的基底层间距和带状碳单层下方正中基底的层间距; (b) $A-B$ 与带状碳单层宽度 N 的对应关系

晶体的变形必然影响其能带结构,画出能带结构即可看出,上述禁带宽度的减小是由于导带底下降造成的,如图3所示 $N=5,6,7$ 的情形,独立碳单

层的禁带宽度愈大,处在石墨上时它的导带底下降的愈多.另外,相比于独立带状碳单层,新的能带图上多出了很多石墨基底本身的能带.

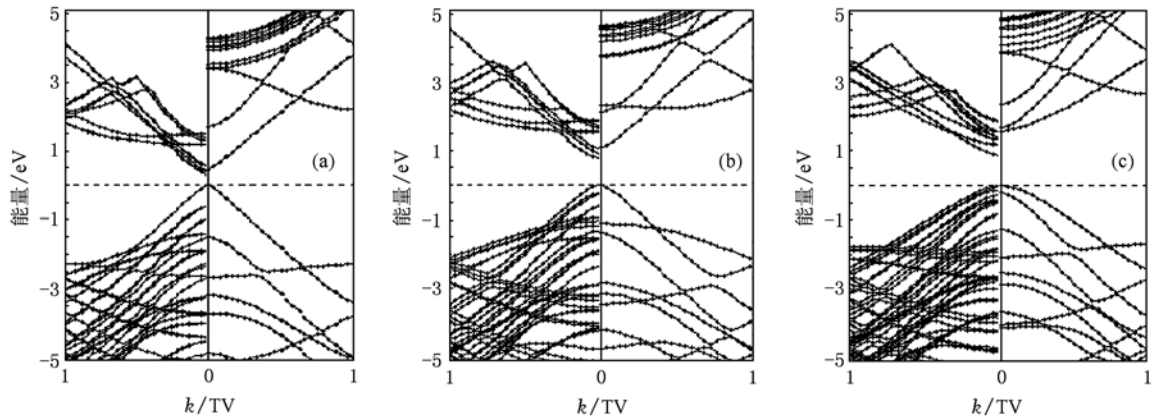


图3 Armchair型带状碳单层的能带结构(左侧均为石墨基底上带状碳单层的能带,右侧均为独立带状碳单层的能带) (a) 宽度 $N=5$; (b) 宽度 $N=6$; (c) 宽度 $N=7$

在结构优化的基础上,计算了宽度为 $N=3$ 到9的 Armchair型带状碳单层独立存在和处在石墨上的能带结构.结果发现,处在石墨上的碳单层的禁带宽度随其本身几何宽度的变化与独立的带状碳单层相同,即以宽度数3为周期交替变化,并且当几何宽度为 $N=3M-1$ (M 为正整数)时,禁带宽度取

得极小值,而当 $N=3M+1$ 时,禁带宽度取得极大值,不同的是前者的数值均小于后者,如图4(a)所示.用两者禁带宽度的对应值作图并作线性回归,结果如图4(b)所示,呈现出线性关系,其斜率为 $k=0.6237$,即石墨基底上的带状碳单层禁带宽度近似为同宽度独立带状碳单层禁带宽度的62%.

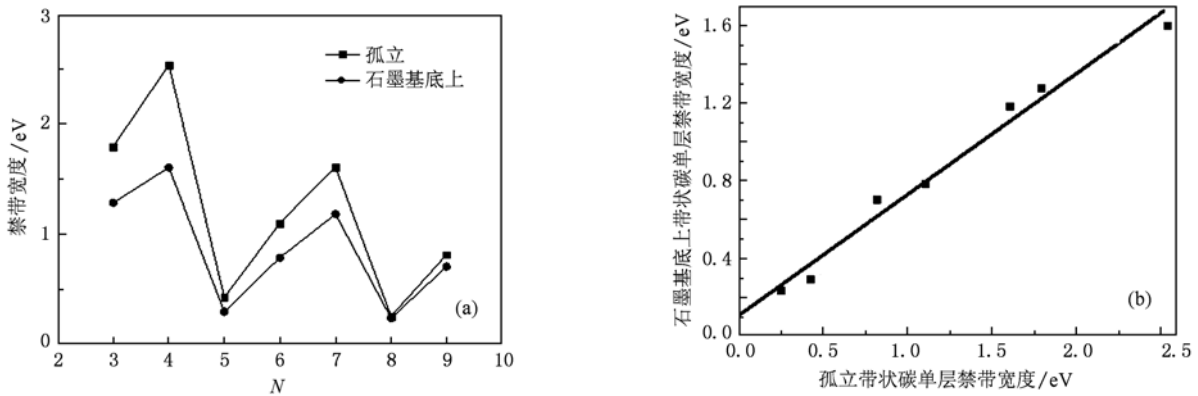


图4 Armchair型带状碳单层的禁带宽度 (a) 禁带宽度与带状碳单层宽度 N 的对应关系; (b) 位于石墨基底上的带状碳单层禁带宽度与独立带状碳单层禁带宽度的对应关系

4. 结 论

边缘为 Armchair型带状碳单层与石墨基底相互作用的结果是双方均发生变形,石墨表面凹

陷而碳单层反向拱起.碳单层的这种弯曲变形使得它的禁带宽度较其独立存在时有所减小,但其能带结构并不发生显著的改变,这表明以石墨或者碳薄层为基底制备碳单层纳电子器件应该是可能的.

- [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] 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
- [3] Berger C, Song Z M, Li X B, Wu X S, Brown N, Didier M, Li T B, Joanna H, Alexei N, Edward H C, Philip N F, Walt A de Heer 2006 *Science* **312** 1191
- [4] Zheng X H, Dai Z X, Wang X L, Zeng Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S259 (in Chinese) [郑小宏、戴振翔、王贤龙、曾 雉 2009 物理学报 **58** S259]
- [5] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [6] Li X L, Wang X R, Zhang L, Lee S W, Dai H J 2008 *Science* **319** 1229
- [7] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706
- [8] Hayakawa K, Okano H, Kawase S, Yamamoto S 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 2575
- [9] Chang H P, Bard A J 1991 *Langmuir* **7** 1143
- [10] Nakada K, Fujita M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17954
- [11] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [12] Barone V, Hod O, Scuseria G E 2006 *Nano Lett.* **6** 2748
- [13] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [14] 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]
- [15] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pichard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717

First principles calculations of interaction between an armchair-edge graphene nanoribbon and its graphite substrate

Yu Dong-Qi Zhang Zhao-Hui[†]

(State Key Laboratory for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 25 May 2010; revised manuscript received 13 June 2010)

Abstract

Based on the density functional theory, first principles calculations have been performed to study interaction of armchair-edge graphene nanoribbons and their graphite substrates. As a result, it has been found that the interaction gives rise to deformation of the graphene nanoribbons and the graphite substrates, and the deformed graphene nanoribbons have the energy band structures with band gaps smaller than those of the isolated ones.

Keywords: armchair-edge graphene nanoribbon, first principles calculation, energy band gap

PACS: 61.46. Km, 73.22. Gk

[†] Corresponding author. E-mail: zhangzh@pku.edu.cn