

## 金掺杂锯齿型石墨烯纳米带的电磁学特性研究\*

胡小会 许俊敏 孙立涛†

(东南大学 MEMS 教育部重点实验室, SEU-FEI 纳皮米中心, 南京 210096)

(2011 年 9 月 29 日收到; 2011 年 11 月 6 日收到修改稿)

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算了金原子填充锯齿型石墨烯纳米带 (ZGNRs) 中双空位结构的电磁学特性. 计算结果表明: 边缘位置是金原子的最稳定掺杂位置, 杂质原子的引入导致掺杂边缘的磁性被抑制, 不过掺杂率足够大时, 掺杂边缘的磁性反而恢复了. 金掺杂纳米带的能带结构对掺杂率敏感: 随着掺杂率的增大, 掺杂纳米带分别表现半导体特性、半金属特性以及金属特性. 本文的计算表明金原子掺杂可以调制 ZGNR 的磁性以及能带特性, 为后续实验起指导作用, 有利于推动石墨烯材料在自旋电子学方面的应用.

**关键词:** 锯齿型石墨烯纳米带, 金原子, 掺杂, 半金属

**PACS:** 71.15.Mb, 73.22.-f, 73.20.Hb

## 1 引言

作为最新发现的碳的同素异形体, 石墨烯一直是实验和理论研究的热点课题<sup>[1]</sup>. 石墨烯具有的超高载流子迁移率<sup>[2,3]</sup>以及室温下的弹道输运<sup>[1]</sup>等独特性质使它在纳电子学中具有重要应用价值, 不过其零带隙的能带特征阻碍了它在场效应晶体管或其他电子器件中的直接应用. 一个很好的解决办法是把石墨烯裁切成准一维的纳米条带, 横向的量子限域效应将在石墨烯纳米带 (GNR) 的能带结构中打开一个带隙<sup>[4]</sup>. 第一性原理计算<sup>[5,6]</sup>表明, 扶手椅型石墨烯纳米带 (AGNR) 是半导体性的, 带隙值随宽度增大而振荡减小, 而锯齿型石墨烯纳米带 (ZGNR) 的边缘具有自旋极化, 其反铁磁 (AFM) 基态为半导体性, 而能量略高的铁磁态 (FM) 则是金属性的.

杂质或官能团的引入是调制 GNR 性能的有效手段, 事实上由于制造工艺的限制也很难完全避免杂质等副产物. 有关 GNR 电磁学性质的调制方面已经有过许多工作, 如衬底的影响: SiC 衬底上面的第一层石墨烯与衬底原子成键, 形成缓冲层<sup>[7,8]</sup>, 再往上的第二层石墨烯才表现单层石墨烯的性质. 而 BN 衬底破坏石墨烯中两个子格的对称性, 在其

能带结构中打开一定的带隙<sup>[9]</sup>. 石墨烯表面可以吸附 NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> 和 CO 等分子官能团<sup>[10]</sup>, 产生电荷转移, 从而改变其电导率. 分子官能团与石墨烯表面的相互作用较弱<sup>[11]</sup>, 而 ZGNR 边缘的化学活性则大得多, 更容易吸附官能团. Cervantes-Sodi 等人<sup>[12]</sup>计算发现 NH<sub>2</sub>, OH, COOH, NO<sub>2</sub> 等分子官能团在 ZGNR 边缘的吸附打破能带的自旋简并性, 但是不改变其半导体特性, 而边缘吸附氧原子则导致半导体—金属相变. 金属原子也可以吸附在石墨烯上, 碱金属和碱土金属在 AGNR 或 ZGNR 中具有不同的最稳定吸附位置<sup>[13,14]</sup>, 实验上可以用来判断纳米带的边缘手性. 无外加条件时, 金属原子自发在两边边缘形成原子链, 而外加栅压使金属原子全转移至一侧边缘, 从而实现栅极驱动的自旋阀器件<sup>[14]</sup>. 此外, Ni, Ti, Cr, Mn, Fe, Co 等过渡金属<sup>[15,16]</sup>在 ZGNR 表面的吸附也都改变纳米带原有的磁化态, 使掺杂纳米带表现自旋依赖的输运特性.

不过, 金属元素的化学活性小, 吸附在完美的石墨烯表面时的结合能和迁移势垒都很小<sup>[17]</sup>, 在室温环境下杂质原子会沿表面迁移, 导致其电磁学性质不稳定, 从而影响它的实际应用. 而 Okamoto<sup>[18]</sup>的理论工作表明, 引入空位后, 金

\* 国家重点基础研究发展计划 (973 项目)(批准号: 2011CB707601, 2009CB623702), 国家自然科学基金 (批准号: 51071044, 60976003, 61006011), 教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCEF-09-0293) 和博士点基金 (批准号: 20100092110014) 资助的课题.

† E-mail: slt@seu.edu.cn 第一作者与第二作者贡献相等.

属团簇更容易吸附在石墨烯表面. 我们前期的实验<sup>[19]</sup>已经表明, 金原子和铂原子可以吸附在石墨烯的空位缺陷处, 并且在高温下杂质原子 - 缺陷对有往边缘迁移的倾向, 最终被边缘所捕获. Zhang 等人<sup>[20]</sup>应用密度泛函理论, 计算了金原子填充石墨烯纳米带中单空位缺陷时的结合能和迁移势垒, 解释了实验中观察到的金属迁移现象. 而基于对石墨烯中双空位的结合能和迁移势垒的计算<sup>[21]</sup>, 金原子填充在双空位中时更难发生迁移, 有利于掺杂纳米带保持稳定的电磁学特性. 综上, 本文研究金原子填充 ZGNR 中双空位形成的结构 (称为 Au-ZGNR), 分析杂质原子对 ZGNR 电磁特性的影响.

## 2 模型与计算方法

本文的计算使用基于密度泛函理论 (DFT) 的 DMol<sup>3</sup> 模块<sup>[22,23]</sup>, 几何优化和电子结构的计算采用 PBE 泛函形式<sup>[24]</sup>的广义梯度近似 (GGA) 处理交换关联势, 双数值原子轨道加极化基组 (DNP) 处理电子, 平面波截断距离为 4.5 Å. 布里渊区积分通过 Monkhorst-Pack 方法产生, 用  $n \times 1 \times 1$  的  $k$  点抽样密度对应简约布里渊区, 其中  $n$  的取值保证每两个取样点的间距小于  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$ . 迭代计算直至能量变化小于  $1 \times 10^{-5} \text{ Ha}$  ( $1 \text{ Ha} \approx 27.2114 \text{ eV}$ ), 原子间作

用力小于  $0.002 \text{ Ha}$ , 以及原子位移小于  $0.005 \text{ \AA}$  时, 认为迭代收敛, 计算成功. 计算能带结构时, 沿一维布里渊区等距选取 21 个  $k$  点.

总能对比表明, 无论纳米带宽度如何, 边缘位置都是金原子的最稳定掺杂位置, 与之前文献的结论一致<sup>[20]</sup>. 当每个 ZGNR 的最小周期单元掺杂一个金原子时, 我们定义掺杂率为 100%, 而每两个 ZGNR 的最小周期单元掺杂一个金原子时, 掺杂率为 50%, 以此类推. 本文计算分析了 20%, 25%, 33.3% 和 50% 这四种掺杂率时 ZGNR 的电学和磁学特性. 图 1 所示为 25% 掺杂率时, Au-8ZGNR 的超晶胞结构示意图, 超晶胞包含 4 个 ZGNR 的最小周期单元, 所有原子处于一个平面内, 金 - 碳键键长约为  $2.1 \text{ \AA}$ , 左侧杂质原子的引入导致边缘略有变形.

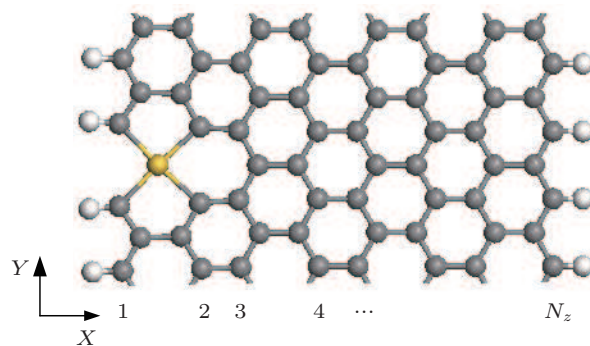


图 1 掺杂率 25% 时, Au-8ZGNR 的结构示意图 ( $N_z$  为 ZGNR 的宽度系数, Y 方向施加周期性边界条件)

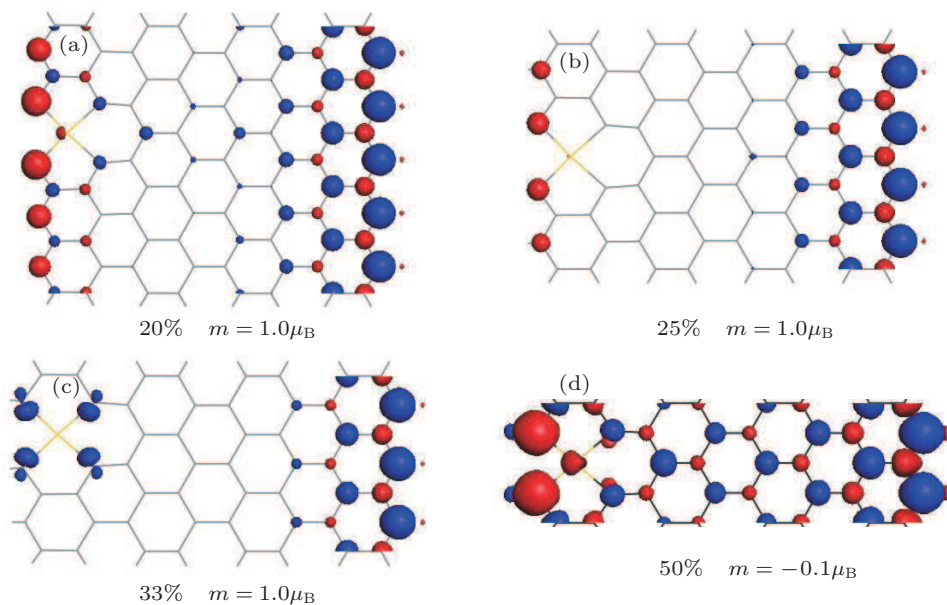


图 2 四种不同的掺杂率条件下, Au-ZGNR 的能量基态的自旋电子密度分布

### 3 计算结果与讨论

已知本征 ZGNR 的能量基态是反铁磁态 [5], 呈现半导体特性. 在不同的掺杂率情况下, Au-8ZGNR 的能量基态的自旋电子密度分布如图 2 所示. 掺杂率为 20% 时, 反铁磁态是 Au-8ZGNR 的能量基态, 其中红色代表自旋向上电子, 蓝色代表自旋向下电子, 等能面数值为  $0.02\mu_B/\text{\AA}^3$ , 如图 2(a) 所示. 右侧边缘碳原子的磁矩与本征 ZGNR 完全一样, 而左侧金原子掺杂边缘碳原子的磁矩减小了, 并且与金原子成键的两个边缘碳原子的磁矩要略大于其他几个边缘碳原子的磁矩. 此外, 杂质原子还抑制了掺杂边缘的磁化态往纳米带中央的延伸, 使两侧边缘磁化态间的耦合基本消失. 当掺杂率上升到 25% 时, 左侧边缘碳原子的磁矩被抑制得更明显, 右侧边缘碳原子的磁矩基本保持不变, 如图 2(b) 所示; 而掺杂率达到 33.3% 时, 左侧边缘的磁矩已经被完全抑制, 不过与金原子成

键的四个近邻碳原子附近存在微弱的磁矩. 以上三种情况下, 超晶胞所含的净磁矩都是  $1.0\mu_B$ . 有意思的是, 计算发现掺杂率达到 50% 的时候, 左侧边缘的磁矩又恢复了, 甚至比本征 ZGNR 的边缘磁矩还要大, 如图 2(d) 所示, 此时超晶胞的净磁矩变为  $-0.1\mu_B$ .

下面分析杂质原子对 ZGNR 能带结构的影响, 图 3 (a)—(d) 分别对应图 2 中四种超晶胞的能带结构图, 由于杂质原子对 ZGNR 中子格对称性的破坏, 能带自旋简并性消失, 图中分别用实线与虚线表示  $\alpha$  和  $\beta$  自旋能带. 可以看到掺杂率为 20% 和 25% 时,  $\alpha$  和  $\beta$  自旋通道均为半导体性, 其中  $\beta$  自旋能带的带隙值非常小; 掺杂率上升为 33.3% 时,  $\beta$  自旋能带闭合, 而  $\alpha$  自旋能带具有 0.15 eV 的带隙, 表现半金属特性; 而掺杂率为 50% 时, 两种自旋均有能带穿过费米能级, 是金属性的. 综上, 随着掺杂率的增加, Au-8ZGNR 经历了半导体—半金属—金属的相变过程.

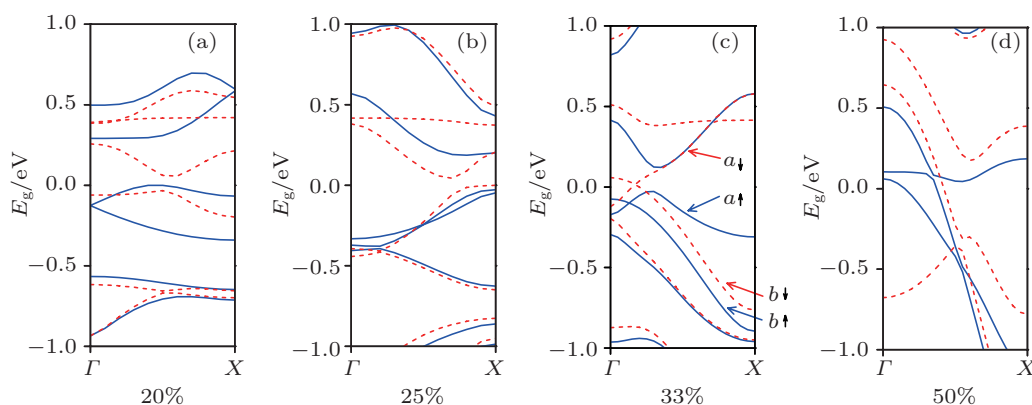


图 3 Au-8ZGNR 在四种不同掺杂率时的能带结构

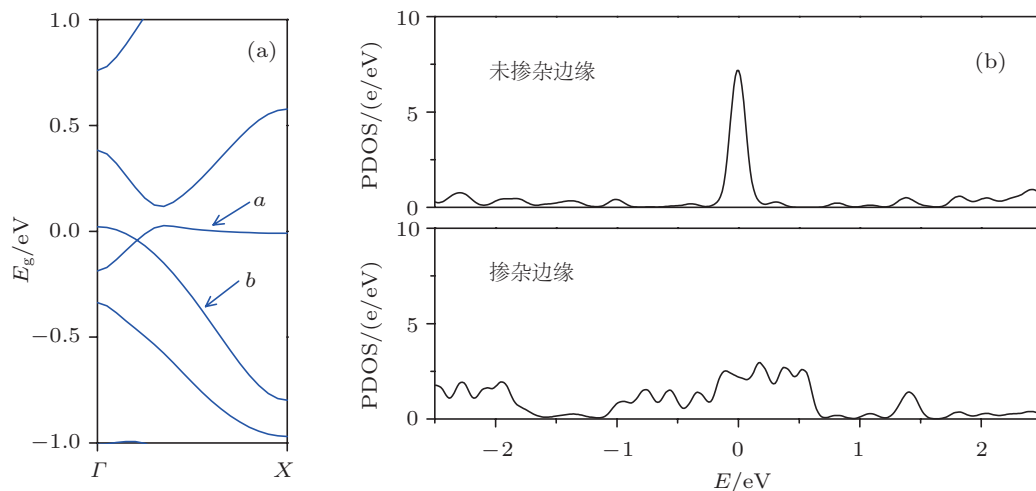


图 4 不考虑自旋极化时, 33.3% 掺杂率的 Au-8ZGNR 的 (a) 能带结构; (b) 未掺杂边缘和掺杂边缘的分波态密度图

为了深入理解 33.3% 掺杂率时 Au-8zNGR 半金属能带特性的来源, 我们还计算了不考虑自旋极化时它的能带结构, 如图 4(a) 所示, 有一条能带 (命名为能带  $a$ ) 的平直部分正好落在费米能级处. 图 4(b) 所示为纳米带未掺杂边缘和掺杂边缘的分波态密度, 可以发现费米能级处的态密度主要由前者贡献, 即图 4(a) 中的平带  $a$  主要由未掺杂边缘贡献, 因此磁性主要来源于非掺杂边缘, 与自旋电子密度分布的结论一致. 由于自旋极化的作用, 平带的自旋简并性被破坏, 其  $\alpha$  自旋部分 (图 3(c) 中的  $a_{\uparrow}$ ) 下移, 而  $\beta$  自旋部分 (图 3(c) 中的  $a_{\downarrow}$ ) 上移, 不过能带  $a$  在  $\Gamma$  点附近的倾斜部分分裂较小, 分裂后两种自旋的能带均处于费米能级以下, 从而导致能带  $a_{\uparrow}$  整体位于费米能级以下, 而能带  $a_{\downarrow}$  整体穿过费米能级. 此外, 原本有小部分位于费米能级以上的倾斜能带  $b$  在自旋分裂后,  $\alpha$  自旋部分略有下降, 使能带  $b_{\uparrow}$  降到费米能级以下, 而  $\beta$  自旋部分上移, 使能带  $b_{\downarrow}$  穿过费米能级. 最终的效果是使 33.3% 掺杂率的 Au-8ZGNR 的能带结构中有两条  $\beta$  自旋能带穿过费米能级.

最后, 我们研究了掺杂纳米带中的宽度效应. 计算发现, 在有限的宽度变化范围内, 掺杂纳米带的带隙值变化较小, 维持其能带特征不变. 图 5 所示为 20%, 25% 以及 33.3% 这三种掺杂率情况下,  $N_z$  从 7 增大到 12 时, Au-ZGNR 的带隙值与宽度的函数关系, 实线和虚线分别表示  $\alpha$  自旋和  $\beta$  自旋的数据. 随着掺杂率的增大, 无论  $\alpha$  自旋的带隙值还是  $\beta$  自旋的带隙值都是持续减小的. 从  $\alpha$  自旋带隙值来看, 无论掺杂率如何, 它都随宽度增大而减小 (除了 25% 掺杂率时有一个先增大后减小的过程); 而  $\beta$  自旋带隙值的变化规律则和掺杂率相关: 掺杂率为 20% 时, 随着宽度增大,  $\beta$  自旋的带隙值

逐渐增大; 掺杂率为 25% 时,  $\beta$  自旋带隙值随宽度增大而减小, 在足够大宽度时有可能降至 0 eV; 掺杂率为 33.3% 时,  $\beta$  自旋带隙值则始终是 0 eV, 其半金属特性不受纳米带宽度的影响.

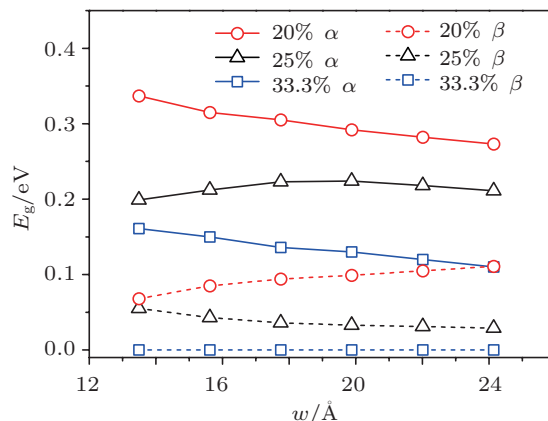


图 5 三种掺杂率情况下,  $\alpha$  和  $\beta$  自旋能带的带隙值随宽度的变化关系

## 4 结论

利用第一性原理计算方法, 研究了在不同掺杂率时, 金原子填充在 ZGNR 边缘双空位结构的电学和磁学特性. 计算结果表明: 金原子抑制了掺杂边缘碳原子的磁矩, 掺杂率越大, 边缘碳原子的磁矩被抑制得越明显; 当掺杂率大到 50% 时, 掺杂边缘碳原子的磁矩反而恢复了. 能带结构方面, 金原子掺杂破坏了能带的自旋简并性, 随着掺杂率的增大, 掺杂纳米带经历半导体—半金属—金属的相变过程, 其中 33.3% 掺杂率时呈现半金属性, 而 25% 掺杂率时, 在足够大宽度时很有可能也可以获得半金属特性. 综上, 为获得半金属特性的 Au-ZGNR, 需要准确控制掺杂的环境, 这在实验上还有很长的路要走.

[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] Hwang E H, Das Sarma S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115449  
 [3] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, Schedin F, Elias D, Jaszczak J A, Geim A K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 016602  
 [4] Nakada K, Fujita M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17954  
 [5] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803  
 [6] Barone V, Hod O, Scuseria G E 2006 *Nano Lett.* **6** 2748  
 [7] Varchon F, Feng R, Hass J, Li X, Nguyen B N, Naud C, Mallet P, Veuillen J Y, Berger C, Conrad E H, Magaud L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 126805

[8] Mattausch A, Pankratov O 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 076802  
 [9] Lu Y H, He P M, Feng Y P 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 12683  
 [10] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 652  
 [11] Ortmann F, Schmidt W G, Bechstedt F 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 186101  
 [12] Cervantes-Sodi F, Csanyi G, Piscanec S, Ferrari A C 2008 *Phys. Rev. B* **77** 165427  
 [13] Uthaisar C, Barone V, Peralta J E 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 113715  
 [14] Choi S M, Jhi S H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 266105  
 [15] Rigo V A, Martins T B, Silva A J R, Fazzio A, Miwa R H 2009

- Phys. Rev. B* **79** 075435
- [16] Sevincli H, Topsakal M, Durgun E, Ciraci S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 195434
- [17] Krasheninnikov A V, Lehtinen P O, Foster A S, Pyykkö P, Nieminen R M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 126807
- [18] Okamoto Y 2006 *Chem. Phys. Lett.* **420** 382
- [19] Gan Y J, Sun L T, Banhart F 2008 *Small* **4** 587
- [20] Zhang W, Sun L T, Xu Z J, Krasheninnikov A V, Huai P, Zhu Z Y 2010 *Phys. Rev. B* **81** 125425
- [21] Krasheninnikov A V, Lehtinen P O, Foster A S, Nieminen R M 2006 *Chem. Phys. Lett.* **418** 132
- [22] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [23] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

# Research of electronic and magnetic properties on gold doped zigzag graphene nanoribbons\*

Hu Xiao-Hui Xu Jun-Min Sun Li-Tao<sup>†</sup>

(SEU-FEI Nano-Pico Center, Key Lab of MEMS of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)

(Received 29 September 2011; revised manuscript received 6 November 2011)

## Abstract

Using first principle based on the density functional theory, we have studied the the electronic and magnetic properties of zigzag graphene nanoribbons (ZGNRs) doped by gold atoms in divacancy. Our calculations show that edge site is the most stable doping site for gold atom, and the magnetism of ZGNRs is inhibited by the introduction of impurities. However, in the case of large enough doping ratio, the magnetic moment of doped edge restores anomalously. The band structure characteristic of gold doped ZGNRs is sensitive to doping ratio. As the doping ratio increases, Au doped ZGNRs show semiconducting, half-metallic and metallic properties, respectively. Our calculations prove that gold atoms doped ZGNRs could modulate the magnetic and band structure character, guiding the follow-up experiments, and promoting the application of graphene in spintronics.

**Keywords:** zigzag graphene nanoribbon, gold atom, doping, half-metal

**PACS:** 71.15.Mb, 73.22.-f, 73.20.Hb

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB707601, 2009CB623702), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51071044, 60976003, 61006011), the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCEF-09-0293), and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20100092110014).

<sup>†</sup> E-mail: slt@seu.edu.cn The first and second authors contributed equally to this work.