石墨烯纳米带能带结构及透射特性的扭曲效应*

金峰 张振华* 王成志 邓小清 范志强

(长沙理工大学物理与电子科学学院,长沙 410114)

(2012年7月5日收到;2012年8月21日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理方法,系统研究了石墨烯纳米带 (GNRs) 电学性质的扭曲效应.结果表明: 锯齿型石墨纳米带 (ZGNRs) 的带隙对扭曲形变最不敏感,在扭曲过程中几乎保持金属性不变,其次是 W = 3p-1 型 扶手椅型石墨烯纳米带 (AGNRs),扭曲时带隙也只有较小的变化. W = 3p+1 型 AGNRs 的带隙对扭曲最为敏感,扭 曲发生时,呈现宽带隙半导体、中等带隙半导体、准金属、金属的变化,其次是 W = 3p 型 AGNRs,扭曲时带隙变 化也较为明显.换言之,GNRs 在无扭曲时带隙越大,扭曲发生后带隙变化 (变小)越明显.对于整个电子结构及透射 系数来说,扭曲对 AGNRs 影响较大,而对 ZGNRs 的影响相对小些.研究表明:由于石墨烯容易变形,其相关电子器 件的设计必须适当考虑扭曲对电学性质的影响.

关键词:石墨烯纳米带,能带结构,扭曲形变,密度泛函理论 PACS: 61.46.-w, 61.48.De, 64.70.Nd, 71.15.Mb DOI: 10.7498/aps.62.036103

1引言

自 2004 年. Novoselov 等 [1] 利用普通的胶带在 高定向热解石墨上反复剥离,成功剥离出包括单层 在内的少数层石墨烯以来,石墨烯的研究受到了广 泛关注^[2-17]. 单层石墨烯是由 sp² 杂化的碳原子 紧密排列而成的蜂窝状晶体结构,这种独特的成键 形式使其表现出独特的电学性质,进而决定了它在 未来纳米电子器件中具有广泛的应用. 若将石墨烯 沿不同方向"裁剪",会得到具有不同边缘结构的石 墨烯纳米带 (GNRs), 主要可分为扶手椅型石墨烯 纳米带 (AGNRs) 和锯齿型石墨烯纳米带 (ZGNRs) 两大类. 研究表明, 由于这两类石墨烯纳米带有 着不同的边缘态,使他们具有十分不同的电子结 构^[9]. ZGNRs 在不考虑电子自旋的情况下, 一般 为金属; 而宽度 W 满足 3p-1, 3p 或 3p+1 (p 为 非零正整数)的不同 AGNRs, 其电子结构相距甚 远, 3p 和 3p+1 型 AGNRs 分别具有中等和较宽 带隙的半导体性质,但 3p-1型 AGNRs 为窄带隙 半导体^[8,9].

作为一种低维度的蜂窝状晶体结构, GNRs 具 有可调的电学性质,它不仅受到边缘结构,化学掺 杂的影响,还对几何变形非常敏感. GNRs 很容易 发生几何变形,这是因为单层石墨烯的有效厚度只 有 0.07 nm, 仅为石墨层间距离的 1/5^[18]. 在有限温 度下原子将发生随机运动,石墨烯面内 C---C 键收 缩刚度较大(面内弹性模量~1TPa)不易形变,但 相比之下,面外的弯曲刚度要小许多,很容易导致 各种变形^[19], 如石墨烯的表面波纹 (幅度~1 nm)、 弯曲、折叠、扭曲等.其他的研究还表明:负的边 缘应力使边缘 C—C 键处于压缩状态,这种压缩应 力也能导致石墨烯产生波纹状失稳^[20],在有限温 度下导致石墨烯产生自发性扭曲 [21]. 特别对一个 自由直立或已存在表面波纹的石墨烯, 扭曲和弯曲 是很容易发生的^[20].显然,对 GNRs 扭曲和弯曲效 应进行研究,了解其电子结构的变化规律是十分必 要的,特别是对于弄清石墨烯基电子器件的电子输 运的稳定性有着非常重要的意义.

本文,利用基于密度泛函理论的第一性原理方

* 国家自然科学基金(批准号: 61071015, 61101009, 61201080)、湖南省教育厅重点资助科研项目(批准号: 12A001)、湖南省重点学科建设项目 和湖南省高校科技创新团队支持计划资助的课题.

© 2013 中国物理学会 Chinese Physical Society

http://wulixb.iphy.ac.cn

[†]通讯作者. E-mail: lgzzhang@sohu.com

法, 对扭曲 GNRs 的电子结构及透射特性进行研究. 为不失一般性, 我们分别对 ZGNRs, 宽度 W 分别为 3p-1, 3p 及 3p+1 的 AGNRs 电子结构及透射特 性的扭曲效应进行了系统研究. 这些研究对于整体 了解 GNRs 电学特性的扭曲效应及设计石墨烯基 电子器件有重要意义.

2 计算模型与理论方法

图 1 所示是本文计算的 GNRs 模型.为了避免 悬挂键的存在, GNRs 边缘用氢原子饱和.同时,为 了表述的方便,用指标 (m, n) 来量度 GNRs 宽度及 长度,其中 m 为沿宽度方向碳原子链排数, n 为沿 长度方向最小周期性重复单元 (单胞) 的数目.对于 ZGNRs,如图 1(a) 所示, m 为锯齿型碳原子链排数; 而对于 AGNR,如图 1(b) 所示, m 为二聚型 (dimer) 碳原子链排数. 且图 1(a)及 1(b) 中的方框表示 GNRs 最小周期性重复单元 (单胞) 的大小.所以对 选择的 GNRs 分别记为 ZGNR(m, n) 或 AGNR(m, n). 对于 GNRs 扭曲的大小,用扭曲角来表征,定义 为有限长度的 GNRs 的一端相对于另一端所转过 的角度,如图 1(c) 所示. 且图 1(c) 所示的整个几何 结构作为一个超原胞进行计算,超原胞在与扭曲轴 垂直的两个方向上足够大,完全可以避免 GNR 与 它相邻"像"之间的波函数重叠及剩余静电作用.

运用基于密度泛函理论第一性原理方法的 Atomistix ToolKit 软件包^[22-24],对扭曲 GNRs 的 电子结构及透射特性进行计算. 计算中,交换关 联势选用广义梯度近似 (GGA). 考虑到局域轨道 和原子极化的影响,基函数组选用 DZP (double ζ + polarization). 选用不同的基函数组,我们发现: 计算结果只有定量的差别,没有定性的改变. 原子 实采用 Trolliar Martins 赝势模. 在简约布里渊区 采用 3×3×100 的 *k* 点抽样,能量截断半径 (Mesh cut-off) 的取值为 150 Ry (1 Ry = 13.60 eV),主要控 制实空间积分网络划分的大小以及泊松方程的求 解,并达到计算效率和精度的平衡.



图 1 (a) ZGNR (4, 6) 模型示意图; (b) AGNR (7, 4) 模型示意图; (c) AGNR 扭曲 θ 角时的扭曲示意图; (d) ZGNR 扭曲 θ 角时的扭曲示意 图; 其中 (a) 及 (b) 中的方框表示 GNRs 最小周期性重复单元 (单胞) 的大小, 数字 1,2,3,…, *m* 表述碳原子链的排数, 即 GNRs 的宽度 W

3 计算结果与讨论

本文的模拟表明,若 GNRs 发生大角度扭曲时,

它们的几何结构将产生过大的变化.所以在下列的研究中,限制扭曲角在150°以内,计算步长为50°.即分别计算扭曲0°,50°,100°,150°等不同角度时

的电子结构及透射特性.

3.1 锯齿型石墨烯纳米带的扭曲效应

对于锯齿型石墨烯纳米带,我们选取 ZGNR (4,10) 作为代表进行计算.图 2 给出其扭曲角分别 为 $\theta = 0^{\circ}$ (无扭曲),50°,100°及150°时的能带结构, 其中黑色虚线表示费米能级.从图 2 可以看出,无 扭曲($\theta = 0^{\circ}$)及扭曲角为50°和150°时,都有能带 穿越费米能级,无带隙,对应金属.扭曲角为100° 时,有一个非常小的带隙,对应准金属.

ZGNR 的能隙随扭曲变化不大, 那么 ZGNR 在 费米面处的边缘态 (edge states) 是否随扭曲变化? 这是一个有趣的问题. 对此图 3 给出了无扭曲时 ($\theta = 0^{\circ}$) 和最大扭曲角 ($\theta = 150^{\circ}$) 时最低导带及最 高价带在 Γ 点的 Bloch 态. 可以明显看出, 无扭曲 时 ZGNR 的边缘态构成了费米面附近的状态. 在最 大扭曲角 (θ = 150°)时,仍是边缘态贡献到费米面 附近的状态,但边缘态有小的变化.



图 2 扭曲角分别为 $\theta = 0^{\circ}$ (无扭曲), 50°, 100°及 150°时, ZGNR (4,10) 的能带结构



图 3 最低导带及最高价带在 Γ 点的 Bloch 态 (a), (b) 为扭曲角为 $\theta = 0^{\circ}$ (无扭曲) 时的情形; (c), (d) 为扭曲角为 $\theta = 150^{\circ}$ 时的情形

从整个能带结构来看,不同扭曲时它们存在一 定差异,这意味着不同扭曲时,电子的透射及输运 特性将会不同.图4所示为透射谱,它是电子结构 及输运性质的直观反映.可以看出,无扭曲($\theta = 0^{\circ}$) 时,费米能级处的透射系数最高(~4.0),即零偏压 电导最高.当扭曲角 $\theta = 100^{\circ}$ 时,费米能级处的透 射系数最低(~0),即此时的零偏压电导为0.其他 情况时,费米能级处的透射系数为有限值.从整个 透射曲线来看,不同的扭曲,其电子的透射特性及 输运性质有一定的差异. 综上所述, ZGNR 的带隙对扭曲极不敏感, 即 使有改变也是很小的, 所以其金属性几乎没有改变. 但整个费米能级附近的能带结构及电子的透射特 性, 对扭曲有一定的敏感性, 且因不同的扭曲角而 显现差异.

3.2 W = 3p-1 扶手椅型石墨烯纳米带的扭 曲效应

对于宽度满足 W = 3p - 1 的扶手椅型石墨烯 纳米带,选取 AGNR (8, 4) 作为例子,分别计算了扭

曲角为 $\theta = 0^{\circ}$ (无扭曲), 50°, 100° 及 150° 时的能带 结构, 如图 5 所示, 其中黑色虚线表示费米能级. 从 图可以看出, 无扭曲 ($\theta = 0^{\circ}$)时, 其导带底和价带顶 都在 Γ 点, 且直接带隙 $E_g = 0.175$ eV, 故此 AGNR (8, 4) 为窄带隙半导体. 有趣的是, 当扭曲发生时, 带隙明显变小. 当扭曲角 $\theta = 50^{\circ}$ 时, 有一条能带 穿过费米能级, AGNR (8, 4) 呈金属性; 而当扭曲角 $\theta = 100^{\circ}$ 及 150° 时, 其能隙几乎为零, AGNR (8, 4) 为准金属.



图 4 扭曲角分别为 $\theta = 0^{\circ}$ (无扭曲), 50°, 100° 及 150° 时, ZGNR(4, 10) 的透射谱



图 5 扭曲角分别为 $\theta = 0^{\circ}$ (无扭曲), 50°, 100° 及 150° 时, 宽度 满足 W = 3p - 1的 AGNR(8, 4)的能带结构

图 6 所示为其透射谱,它是扭曲发生时整个能带结构变化的直观体现.无扭曲时,其费米能级附件的透射系数为零,与其能带结构相对应;扭曲 50°时,在费米能级处的透射系数为非零值,且在其附近较宽区域内都有较高的透射系数,是金属性的反映;对于扭曲 100°,150°时,虽然在费米能级处的透

射系数为零,但在其附近还是有较高的透射系数, 当加一个小偏压时,电子还是较易发生共振遂穿.



图 6 扭曲角分别为 $\theta = 0^{\circ}$ (无扭曲), 50°, 100° 及 150° 时, 宽度 满足 W = 3p - 1 的 AGNR(8, 4) 的透射谱

概括而言, 宽度为W = 3p - 1的 AGNR 的带隙 对扭曲有一定的敏感性, 当发生扭曲时, 带隙总是 变小, 即从窄带隙半导体变为金属或更窄带隙的准 金属. 整个能带结构及电子的透射特性也随不同的 扭曲角而改变.

3.3 W = 3p 扶手椅型石墨烯纳米带的扭曲 效应

对于宽度满足 W = 3p 的扶手椅型石墨烯纳米 带, 我们选取 AGNR (6, 4) 作为例子进行计算, 其 能带结构如图 7 所示, 其中黑色虚线表示费米能 级. 从图可以看出, 无扭曲时, 带隙为 $E_g = 0.92$ eV, 比 AGNR(8, 4) 的带隙宽, 即 AGNR(6, 4) 为中等带 隙半导体. 当扭曲发生时, 带隙及整个能带结构均 有明显变化. 扭曲角 $\theta = 50^{\circ}$ 时, 其带隙减小, 约为 0.53 eV, 为中等带隙半导体; 当扭曲角 $\theta = 100^{\circ}$ 时, 带隙进一步减小至 0.033 eV, 呈准金属性; 当扭曲角 $\theta = 150^{\circ}$ 时, 其能隙有所增大, 为 0.367 eV, 即变回 中等带隙半导体. 这表明, 扭曲使此 AGNR 的带隙 总体上有所减小, 在一定扭曲角范围内, 带隙随着 扭曲角增大而减小, 超过一定扭曲角后, 带隙随着 扭曲角增大而减大.

从图 7 还可以看出, 整个带结构随扭曲角的变 化是复杂的. 图 8 所示为其透射谱, 对各扭曲角度, 费米能级处的透射系数都为零, 不同的是当扭曲 角 $\theta = 100^{\circ}$ 时, 紧临费米能级的负能量区域具有 较大的透射系数, 这表明, 扭曲 100° 能使电子在很 小的偏压小下穿过在此 AGNR 发生共振遂穿. 而 对于其他扭曲角,在费米能级附近较宽的能量范围 内其透射系数都为零.值得注意的是,对于扭曲角 $\theta = 100^{\circ}$ 和150°的情形,虽然费米能级上方有一邻 近的导带(见图7),但由于其电子态的高度定域性, 电子透射通道被压抑,故不能在图8的透射谱中观 察到与此对应的透射峰.



图 7 扭曲角分别为 $\theta = 0^{\circ}$ (无扭曲), 50°, 100° 及 150° 时, 宽度 满足 W = 3p的 AGNR(6, 4)的能带结构

显然, 宽度为 W = 3p 的 AGNR 的带隙对扭曲 非常敏感, 当扭曲发生时, 带隙随扭曲角振荡变化, 即呈现中等带隙的半导体与准金属间的互变. 整个 能带结构及电子的透射特性也随不同的扭曲角有 较大的变化. 同时, 我们还能观察到电子态的高度 定域性而导致的电子透射通道被压抑现象.

3.4 W = 3p + 1 扶手椅型石墨烯纳米带的扭曲效应

对于宽度满足 W = 3p + 1的扶手椅型石墨烯 纳米带, 我们选取 AGNR (7, 4)作为例子进行研究, 计算得到的扭曲角 θ 分别为0°, 50°, 100°及150°时 的能带结构如图 9 所示, 其中黑色虚线表示费米能 级. 从图可以看出, 无扭曲时, 带隙为 $E_g = 1.37$ eV, 比前面 3 种 GNR 的带隙大很多, 是最典型的宽带 隙半导体. 扭曲角 $\theta = 50°$ 时, 其能隙有所减小, 为 0.34 eV, 为中等带隙的半导体; 扭曲 $\theta = 100°$ 时, 带 隙进一步减小至 0.033 eV, 呈准金属性; 而当扭曲角 $\theta = 150°$ 时, 有一个能带穿越费米能级, 呈金属性. 这表明, 扭曲能使此 AGNRs 的带隙不断减小.

图 10 所示为其透射谱, 当扭曲角 $\theta = 0^{\circ}$, 50°, 100° 时, 在其费米能级处的透射系数都为零, 但当 扭曲角 $\theta = 100^{\circ}$ 时, 费米能级附近负能量范围内具



图 8 扭曲角分别为 $\theta = 0^{\circ}$ (无扭曲), 50°, 100° 及 150° 时, 宽度 满足 W = 3p的 AGNR (6, 4)的透射谱



图 9 扭曲角分别为 θ = 0°(无扭曲), 50°, 100° 及 150° 时, 宽度 满足 W = 3p+1 的 AGNR (7, 4) 的能带结构



图 10 扭曲角分别为 $\theta = 0^{\circ}$ (无扭曲), 50°, 100° 及 150° 时, 宽 度满足 W = 3p + 1的 AGNR (7, 4)的透射谱

有较大的透射系数,对于扭曲角为150°的模型, 在费米能级处的其透射系数不为零,这表明,扭曲 100°或150°时都能使电子在很小偏压下穿过此 AGNR发生共振遂穿.

总之, 宽度为 W = 3p+1 的 AGNR 的带隙对扭 曲最敏感, 当扭曲发生时, 带隙随扭曲角连续变小, 即呈现宽带隙半导体、中等带隙半导体、准金属、 金属的变化. 整个能带结构及电子的透射特性也随 不同的扭曲角有明显的变化.

4 结 论

利用基于密度泛函理论的第一性原理方法,研究了锯齿型石墨烯纳米带 (ZGNRs), 宽度 W 分别为 3p-1, 3p 及 3p+1的扶手椅型石墨烯纳米带 (AGNRs) 电学性质的扭曲效应. 结果表明: ZGNRs 的带隙对扭曲形变最不敏感,在扭曲过程中几乎保

- 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] 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, Phillip N F, Walt de Heer A 2006 *Science* 312 1191
- [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] Wang J J, Zhu M Y, Outlaw R A, Zhao X, Manos D M, Holloway B C, Mammana V P 2004 Appl. Phys. Lett. 85 1265
- [5] Yuan J M, Mao Y L 2011 Acta Phys. Sin. 60 103103 (in Chinese) [袁 健美, 毛宇亮 2011 物理学报 60 103103]
- [6] Wang X M, Liu H 2011 Acta Phys. Sin. 60 047102 (in Chinese) [王雪梅, 刘红 2011 物理学报 60 047102]
- [7] Zeng J, Chen K Q, He J, Zhang X J, Hu W P 2011 Organic Electronics 12 1606
- [8] Yao Y X, Wang C Z, Zhang G P, Ji M, Ho K M 2009 J. Phys.: Condens. Matter 21 235501
- [9] Son Y, Cohen M L, Louie S G 2006 Phys. Rev. Lett. 97 216803
- [10] Son Y, Cohen M L, Louie S G 2006 Nature 444 347
- [11] Ouyang F P, Xu H, Lin F 2009 Acta Phys. Sin. 58 4132 (in Chinese)

持金属性不变,其次是 W = 3p-1型 AGNRs, 扭曲 时带隙也只有较小的变化. W = 3p+1型 AGNRs 的带隙对扭曲最为敏感, 扭曲发生时,呈现宽带隙 半导体、中等带隙半导体、准金属、金属的变化, 其次是 W = 3p型 AGNRs, 扭曲时带隙变化也较 为明显. 换言之, GNRs 无扭曲时带隙越大, 扭曲发 生后带隙变化 (变小) 越明显. 对于整个电子结构 及透射系数来说, 扭曲对 AGNRs 影响较大, 而对 ZGNRs 的影响相对小些. 总之, 扭曲对 GNRs 的电 学性质都会产生影响, 只是程度不同而已. 相对而 言, 当扭曲发生时, ZGNRs 在保持电子结构及电子 输运稳定方面有较好的性质. 本文的研究表明: 由 于石墨烯容易变形, 其相关电子器件的设计必须适 当考虑扭曲对其电学性质的影响.

[欧阳方平, 徐慧, 林峰 2009 物理学报 58 4132]

- [12] Ouyang F P, Xiao J, Guo R, Zhang H, Xu H 2009 Nanotechnology 20 055202
- [13] Zeng J, Chen K Q, He J, Fan Z Q, Zhang X J 2011 J. Appl. Phys. 109 124502
- [14] Sun L, Li Q X, Ren H, Su H B, Shi Q W, Yang J L 2008 J. Chem. Phys. 129 074704
- [15] Sadrzadeh A, Hua M, Boris I Y 2011 Appl. Phys. Lett. 99 013102
- [16] Zhu L Y, Wang J L, Zhang T T, Ma L, Lim C W, Ding F, Zeng X C 2010 Nano Lett. 10 494
- [17] Zheng X H, Song L L Wang R N, Hao H, Guo L J, Zeng Z 2010 Appl. Phys. Lett. 97 153129
- [18] Huang Y, Wu J, Hwang K C 2006 Phys. Rev. B 74 245413
- [19] Xu Z, Buehler M J 2010 ACS Nano 4 3869
- [20] Shenoy V B, Reddy C D, Ramasubramaniam A, Zhang Y W 2008 Phys. Rev. Lett. 101 245501
- [21] Bets K V, Yakobson B I 2009 Nano Res. 2 161166
- [22] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 Phys. Rev. B 63 245407
- [23] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 Phys. Rev. B 65 165401
- [24] Zeng J, Chen K Q, Sun C Q 2012 Phys. Chem. Chem. Phys. 14 8032

Twisting effects on energy band structures and transmission behaviors of graphene nanoribbons*

Jin Feng Zhang Zhen-Hua[†] Wang Cheng-Zhi Deng Xiao-Qing Fan Zhi-Qiang

(School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

(Received 5 July 2012; revised manuscript received 21 August 2012)

Abstract

By using the first-principles method based on the density-functional theory, twisting- deformation-dependent electrical characteristics of graphene nanoribbons (GNRs) are studied systematically. It is shown that the energy gap of the zigzag-edge graphene nanoribbon (ZGNR) is the most insensitive to twisting deformation, and it almost keeps metallicity unchanged, next is the armchairedge graphene nanoribbons (AGNRs) by width W = 3p - 1 (*p* is a positive integer), and its gap has only a small change when twisting deformation occurs. However, the gap of AGNR with width W = 3p + 1 is extremely sensitive to twisting deformation, and it can display a variation from wide-gap semiconductor to moderate-gap semiconductor, quasi-metal, and metal, next is AGNR with W = 3p. In other words, the larger the band gap for GNR in the absence of twisting deformation, the more significant the change (becoming small) of its band gap with twisting deformation. Additionally, for the whole electronic structure and transmission behavior, one can find that there is a much larger influence under twisting deformation in AGNR than in ZGNR. These studies suggest that it is necessary to take the effect of twisting deformation on the electrical characteristics into account in designing GNR-based nanodevices.

Keywords: graphene nanoribbon, energy band structure, twisting deformation, density- functional theory

PACS: 61.46.-w, 61.48.De, 64.70.Nd, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.036103

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61071015, 61101009, 61201080), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (Grant No. 12A001), the Construct Program of the Key Discipline in Hunan Province, China and Aid Program for Science and Technology Innouative Research Team in Higher Education Institutions of Hunan Province, China.

[†] Corresponding author. E-mail: lgzzhang@sohu.com