

含单排线缺陷锯齿型石墨烯纳米带的电磁性质

张华林 孙琳 王鼎

Electromagnetic properties of zigzag graphene nanoribbons with single-row line defect

Zhang Hua-Lin Sun Lin Wang Ding

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 016101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.016101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.016101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

第一性原理研究 O_2 在 TiN_4 掺杂石墨烯上的氢化

First-principles study on the hydrogenation of the O_2 on TiN_4 embedded graphene

物理学报.2015, 64(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216101>

掺杂六角形石墨烯电子输运特性的研究

Electronic properties of doped hexagonal graphene

物理学报.2015, 64(4): 046102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046102>

双空位掺杂氟化石墨烯的电子性质和磁性

Electronic and magnetic properties of fluorinated graphene sheets with divacancy substitutional doping

物理学报.2014, 63(18): 186101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.186101>

多层石墨烯的表面起伏的分子动力学模拟

Ripples of multilayer graphenes: a molecular dynamics study

物理学报.2014, 63(8): 086102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.086102>

外来原子替代碳的氟化石墨烯的磁性和电子性质

Magnetic and electronic properties of fluorographene sheet with foreign atom substitutions

物理学报.2014, 63(4): 046102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046102>

含单排线缺陷锯齿型石墨烯纳米带的电磁性质*

张华林† 孙琳 王鼎

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

(2015年8月8日收到; 2015年9月17日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了含单排线缺陷锯齿型石墨烯纳米带 (ZGNR) 的电磁性质, 主要计算了该缺陷处于不同位置时的能带结构、透射谱、自旋极化电荷密度、总能以及布洛赫态. 研究表明, 含单排线缺陷的 ZGNR 和无缺陷的 ZGNR 在非磁性态和铁磁态下都为金属. 虽然都为金属, 但其呈金属性的成因有差异. 在反铁磁态下, 单排线缺陷越靠近 ZGNR 的边缘, 对 ZGNR 电磁性质的影响越明显, 缺陷由 ZGNR 对称轴线向边缘移动过程中, 含单排线缺陷的 ZGNR 有一个半导体-半金属-金属的相变过程. 虽然线缺陷靠近中线的 ZGNR 为半导体, 但由于缺陷引入新的能带, 导致含单排线缺陷的 ZGNR 的带隙小于无缺陷 ZGNR 的带隙. 单排线缺陷紧邻边界时, 含缺陷 ZGNR 最稳定; 单排线缺陷位于次近邻边界位置时, 含缺陷 ZGNR 最不稳定. 在反铁磁态下, 对单排线缺陷位于对称轴线的 ZGNR 施加适当的横向电场, 可以实现半导体到半金属的转变. 这些研究结果对于发展基于石墨烯的纳米电子器件有重要的意义.

关键词: 石墨烯纳米带, 线缺陷, 自旋极化

PACS: 61.48.Gh, 73.22.Pr, 68.55.Ln, 75.70.Ak

DOI: 10.7498/aps.65.016101

1 引言

自从2004年Novoselov等^[1]成功制备单层石墨烯(graphene)以来, 石墨烯以其独特的性质引起了人们的广泛关注. 单层石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子紧密排列而成的蜂窝状晶体结构, 这种独特的结构表现出独特的电磁性质, 进而决定了它在未来纳米电子器件中具有广泛的应用^[2-10]. 石墨烯纳米带是一种准一维碳纳米材料, 根据边界结构不同, 石墨烯纳米带分为锯齿型石墨烯纳米带(ZGNRs)和扶手椅型石墨烯纳米带(AGNRs). AGNRs的导电性取决于其宽度, 当宽度 W 分别满足 $3p+1$, $3p$ 或 $3p-1$ (p 为非零正整数)时, 其电子结构有较大区别, 分别为具有较宽、中等和较小带隙的半导体, 且随着带宽的增加, 其带隙振荡变小^[11,12]. 不考虑自旋时, ZGNRs为金属, 考虑自旋时, 对于反铁磁(AF)态为半导体, 对于铁磁(FM)态为金属^[13].

在石墨烯研究中, 缺陷对其结构和电子性能的

影响一直备受关注. 例如: 欧阳方平等^[14]研究表明在AGNRs中间引入双空位缺陷(一个585缺陷), 对带隙小的AGNRs的输运性质的影响较大, 对带隙大的AGNRs的输运性质的影响很小, 缺陷的取向对输运性质的影响不明显. 王志勇等^[15]研究了Stone-Wales缺陷对ZGNRs的电学和光学性能的影响. Zhang等^[16]研究了轴向拉伸和Stone-Wales线缺陷(SW LD)的位置对含SW LD的ZGNR的电磁特性的影响. Kan等^[17]研究了一排585拓扑线缺陷位于ZGNR对称轴时在AFM态的电磁特性, 并研究了沿周期性方向施加单轴应变和取代掺杂对其的影响. Tang等研究了一排585拓扑线缺陷位于ZGNR不同位置时基态的能带结构和电流电压特性等^[18], 还研究了外部横向电场对具有扩展线缺陷的锯齿边石墨烯纳米带的输运性质的影响^[19]. Dai等^[20]也关注过585拓扑线缺陷. Lahiri等^[21]发现, 通过使用镍(111)表面作为衬底, 当两个具有不同晶向的石墨烯互相平移和合并, 就可以

* 国家自然科学基金(批准号: 11374002)、湖南省高校科技创新团队支持计划和湖南省重点学科建设项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhanghualin0703@126.com

形成一行由两个五边形和一个八边形交替排列组成的585拓扑线缺陷. 边缘氢饱和的ZGNRs具有多重自旋态: 自旋未极化的非磁性(NM)态、自旋极化的FM态和AFM态^[13].

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理, 探讨单排585拓扑缺陷位于ZGNRs不同位置时, 在NM态、FM态和AFM态三种情况下的电磁特性, 并研究了横向电场对ZGNRs AFM态的能带结构的影响. 这些研究结果对于发展基于石墨烯的纳米电子器件有重要意义^[18,19,22].

2 计算模型与方法

含单排拓扑线缺陷ZGNRs的结构如图1所示. 图中 n 表示沿宽度方向碳原子链的排数. 通常, 完整ZGNRs的带宽定义为沿宽度方向的锯齿型碳原子链的排数. 本文计算的模型取带宽为9的ZGNRs作为代表. 线缺陷由两个五边形和一个八边形为一个重复单元构成, 沿ZGNRs长度方向延伸分布. 用 M_i 表示线缺陷位于不同位置的模型, $i = 2, 3, 4, 5$ 分别表示单排线缺陷位于 $n = 2, 3, 4, 5$ 的位置. 图1给出的是 M_2 模型, 表示ZGNRs含单排线缺陷, 缺陷位于 $n = 2$ 的位置. 图中虚线方框表示最小周期性重复单元, 即单胞. 为了避免悬挂键, 边缘用H原子饱和.

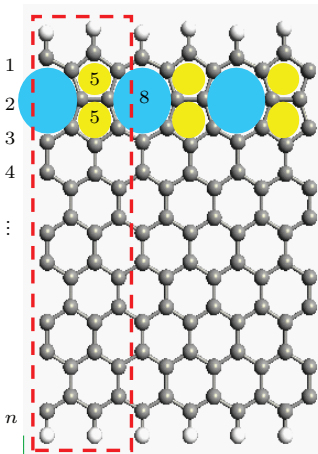


图1 (网刊彩色) 计算模型, 图中虚线方框表示单胞
Fig. 1. (color online) Geometric structure of the ZGNR with an extended topological defect. The dashed rectangle indicates the unit cell.

几何结构优化和电磁性质的计算都采用基于DFT的第一性原理的ATK (Atomistix ToolKit) 软件包, 目前它已被广泛用于纳米结构的研究

中^[23–27]. 模型结构都在非磁性下进行了优化. 结构优化收敛的标准是作用在每个原子上的力小于 $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$. 为了解Kohn-Sham方程, 交换关联势采用广义梯度近似, 赝势采用模守恒赝势, 基函数组选用SZP (Single ζ +Polarized). 在简约布里渊区的 k 点抽样采用 $3 \times 3 \times 20$. 能量截取半径(mesh cut-off)采用75 Hartree, 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. X 和 Y 方向的真空层设 15 \AA .

本文的计算分别考虑单排585拓扑缺陷位于不同位置时, ZGNRs在NM态、FM态和AFM态三种情况下的电磁性质. 作为对比, 也计算了无缺陷的ZGNRs在三种自旋态下的电磁性质. NM态, 不考虑自旋. FM态, ZGNRs两个边缘的碳的自旋方向相同. AFM态, ZGNRs两个边缘的碳的自旋方向相反.

3 计算结果与讨论

3.1 NM态

在NM态下, 含单排线缺陷ZGNRs的各模型和无缺陷ZGNRs的能带结构和透射谱如图2所示. 图2(a)为能带结构图, 其纵轴为能量, 过纵轴零点的虚线表示费米能级. 图2(b)为透射谱图, 其横轴为能量, 过横轴零点的虚线表示费米能级. 图中 M_2, M_3, M_4, M_5 表示单排线缺陷位于 $n = 2, 3, 4, 5$ 位置时的模型, 图中 Z 表示无缺陷ZGNR模型(下同). 由图2(a)可见, 无缺陷ZGNRs的能带结构, 在费米能级附近关于其对称. 无缺陷ZGNRs的子能带 C_1 和 V_1 都穿过了费米能级(费米能级附近的能带结构放大图见图2中内插图). 在一定的 k 空间范围内($k = 0.0–0.4$), 子能带 C_1 和 V_1 都在紧邻费米能级的位置, 图中显示为这一段子能带近似为紧邻费米能级的一段直线. 由图2(b)可见, 无缺陷ZGNRs的透射谱, 在费米能级附近关于其对称, 并在费米能级处出现了一个透射峰, 透射系数为3. 由此可见, 无缺陷ZGNRs在NM态为金属.

图3为NM态下的布洛赫态, 图上方为颜色尺度棒. 图3(a)和图3(b)分别为无缺陷ZGNRs的子能带 C_1 和 V_1 与费米能级相交点($k = 0.22$)的布洛赫态. 由此可见, 无缺陷ZGNRs的布洛赫态主要来自ZGNRs两边缘原子的贡献, 即局域化边态对费米能级附近的能带有决定性的影响.

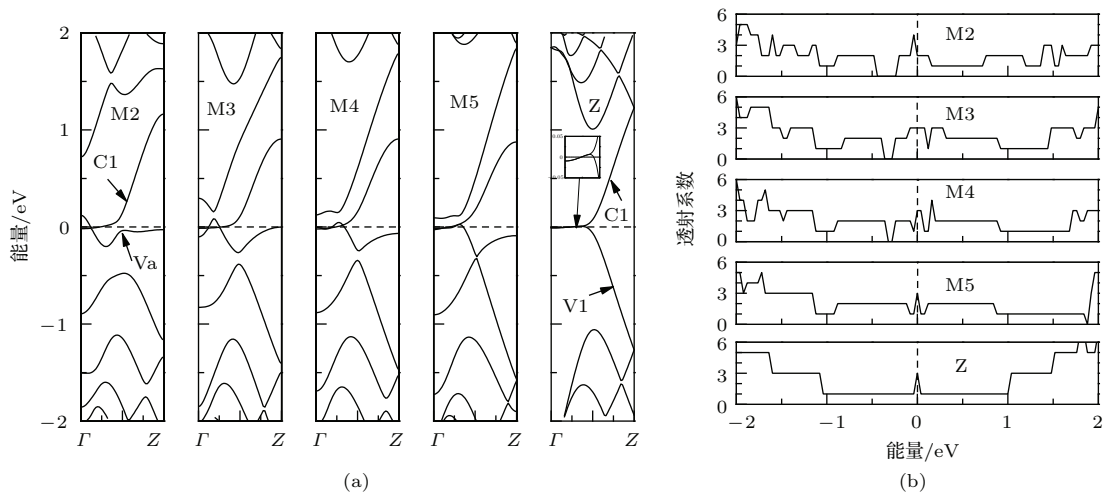


图2 NM 态下的能带结构和透射谱 (a) 能带结构; (b) 透射谱; M2, M3, M4, M5 表示单排线缺陷位于 $n = 2, 3, 4, 5$ 位置时的模型, Z 表示无缺陷 ZGNRs 模型

Fig. 2. Band structures and transmission spectra of ZGNRs with and without a line defect at the nonmagnetic state: (a) Band structures; (b) transmission spectra. M2, M3, M4, M5 indicate that the line defect is located at the positions $n = 2, 3, 4, 5$, respectively. Z indicates the perfect ZGNR.

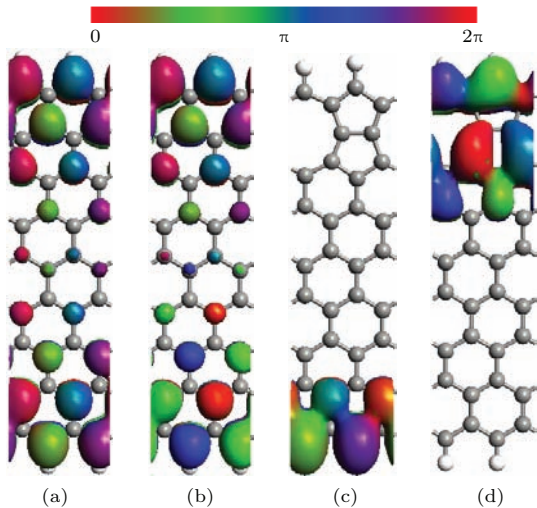


图3 (网刊彩色) 非磁性态下的布洛赫态 (a) 和 (b) 分别为无缺陷 ZGNRs 的子能带 C1 和 V1 与费米能级相交点 ($k = 0.22$) 的布洛赫态; (c) 和 (d) 分别为 M2 模型子能带 C1 与费米能级相交点 ($k = 0.12$) 和子能带 Va 能量最大值点 ($k = 0.12$) 的布洛赫态; 图上方为颜色尺度棒

Fig. 3. (color online) Bloch states of ZGNR at the nonmagnetic state: (a) and (b) Bloch states of the perfect ZGNR at the intersection point ($k = 0.22$) of subband C1 and V1 with the Fermi level, respectively; (c) and (d) Bloch state of M2 at the intersection point ($k = 0.12$) of subband C1 with the Fermi level and the maximum energy point ($k = 0.12$) of subband Va, respectively. The color scale bar is set above the figure.

由图 2(a) 可见, M2, M3, M4, M5 模型的能带结构相对于无缺陷 ZGNRs 的能带结构都发生了一定的移动和变形. M2, M3, M4, M5 模型能带结构的共同特点是: 与无缺陷 ZGNRs 的能带结构中子

能带 C1 对应的子能带都穿过了费米能级; 与无缺陷 ZGNRs 的能带结构中子能带 V1 对应的子能带都发生了变形, 靠近 Γ 点这一段弯曲向下, 不再穿过费米能级; 由于线缺陷的引入, 都引入了一条新的子能带 Va. M2, M3, M4, M5 模型能带结构的区别主要是: M2 和 M3 模型由缺陷引入的子能带没有穿过费米能级, 而 M4 和 M5 模型由缺陷引入的子能带穿过了费米能级. 由图 2(b) 可见, M2, M3, M4, M5 模型在费米能级处的透射系数都不为零, 分别为 2, 3, 3, 3, 正好与相应模型的能带穿过费米能级的次数相等. 由此可知, M2, M3, M4, M5 模型在 NM 态都为金属.

图 3(c) 和图 3(d) 分别为 M2 模型子能带 C1 与费米能级相交点 ($k = 0.12$) 和子能带 Va 能量最大值点 ($k = 0.12$) 的布洛赫态. 由图 3(c) 可见, M2 模型子能带 C1 的布洛赫态主要由 ZGNRs 下边缘的原子贡献. 由图 3(d) 可见, M2 模型子能带 Va 的布洛赫态主要由线缺陷及附近的原子贡献. 换言之, 线缺陷影响了 ZGNR 的局域化边态, 从而影响它的能带结构.

3.2 AFM 态

AFM 态下的自旋极化电荷密度等值面如图 4 所示, 其中图 4(a)—(e) 分别表示 M2, M3, M4, M5 模型和无缺陷 ZGNRs 模型的自旋极化电荷密度的等值面图. 自旋极化电荷密度 $\Delta\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$, 其中 ρ_α 和 ρ_β 分别表示自旋向上(上旋)和自旋向下

(下旋)的电荷密度. 图中红色和蓝色分别代表上旋和下旋. 等值面取 $0.005 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (下同). 由图 4 可见, 无缺陷 ZGNRs 两边缘的自旋方向相反, 上旋和下旋的电荷密度关于 ZGNRs 中心线呈对称分布. ZGNRs 两边缘的磁矩大, 且往中心逐渐减小, 这是因为石墨烯的两套子晶格, 即 A 和 B 子晶格上的碳原子自旋方向相反, 在中间区域互相抵消. M2, M3, M4, M5 模型自旋极化电荷密度的共同特点是, 上下两边缘的自旋方向相反, 其磁性状态都表现为 AFM 性. 但也有区别, M4 和 M5 模型线缺陷中间的碳-碳二聚体不显磁性, 与碳-碳二聚体相连的四个 C 原子中, 上方两个 C 原子与下方两个 C 原子的

自旋方向相反; M2 和 M3 模型线缺陷中间的碳-碳二聚体都为上旋; M3 模型中与碳-碳二聚体相连的四个 C 原子自旋方向相同; M2 模型中与碳-碳二聚体相连的四个 C 原子中, 上方两个 C 原子与下方两个 C 原子的自旋方向相反; 由于线缺陷的引入, 导致 M2 模型上边缘的磁矩略小于其他模型上边缘的磁矩; 有趣的是 M2 模型线缺陷中下部五环中, 五个 C 原子的自旋方向相同, 都是上旋, 磁矩相差不大, 在旋极化电荷密度等值面图中呈现一个非常明显的红色五环. 整体来看, 线缺陷越靠近边缘, 对 ZGNRs 自旋极化电荷密度的影响越大.

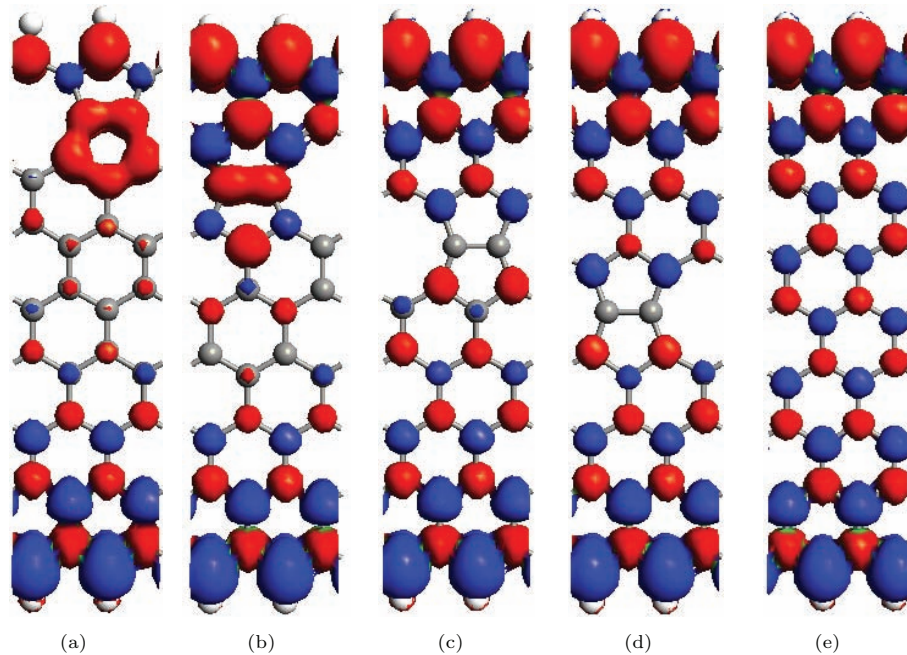


图 4 (网刊彩色) AFM 态下的自旋极化电荷密度 ($\Delta\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$) 的等值面图 (a)–(e) 分别表示 M2, M3, M4, M5 模型和无缺陷 ZGNRs 模型的自旋极化电荷密度的等值面图; 红色和蓝色分别代表上旋和下旋; 等值面取 $0.005 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (下同)

Fig. 4. (color online) Isosurface plots of spin polarization charge density ($\Delta\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$) of ZGNRs with and without a line defect at the antiferromagnetic state: (a)–(e) Isosurface plots of M2–M5 and the perfect ZGNR, respectively. Red and blue represent up- and down-spin states, respectively. The isosurface value is $0.005 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

AFM 态下的能带结构和透射谱如图 5 所示. 图中黑色和红色分别代表上旋和下旋(下同). 由图 5(a) 可见, 无缺陷 ZGNRs 的上旋和下旋的能带简并, 且能带结构在费米能级附近, 关于费米能级呈对称分布. 导带 C1 和价带 V1 都没有穿过费米能级, 导带底和价带顶都出现在 $k = 0.54$ 的位置. 因此无缺陷 ZGNRs 有直接带隙, 带隙的大小为 0.499 eV . 由图 5(b) 可见, 无缺陷 ZGNRs 的透射谱在费米能级附近有一个透射谷, 在费米能级附近

一定范围内透射系数为零. 因此 AFM 态下, 无缺陷 ZGNRs 为半导体.

由图 5(a) 可见, 在 AFM 态下, M2, M3, M4, M5 模型的能带结构相对于无缺陷 ZGNRs 都发生了一定的移动和变形. 由于线缺陷的引入, 都引入了一条新的能带. M5 模型上旋和下旋的能带依然是简并的, 但 M2, M3, M4 模型在费米能级附近的上旋和下旋能带不再是简并的.

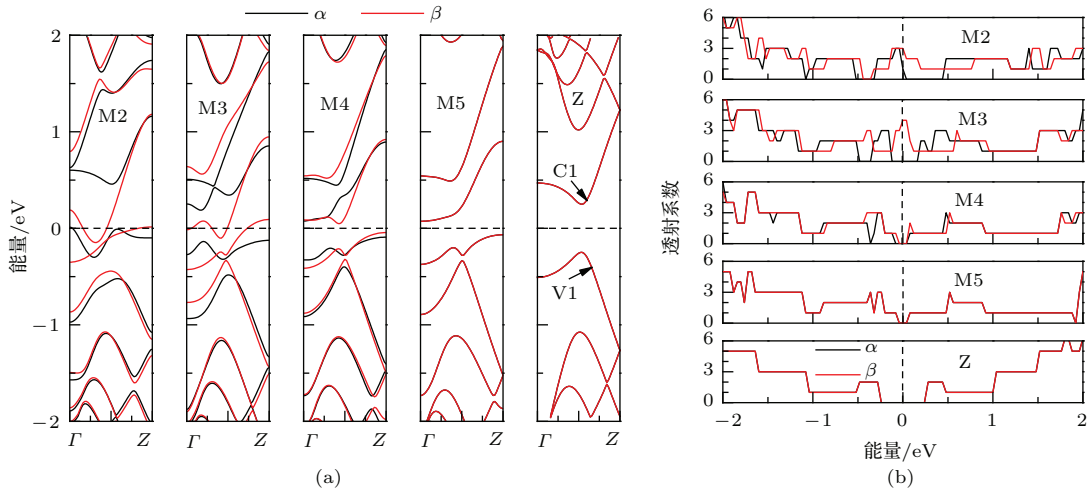


图5 (网刊彩色) 反铁磁性态下的能带结构和透射谱 (a) 能带结构; (b) 透射谱

Fig. 5. (color online) Band structures and transmission spectra of the ZGNR with and without a line defect at the antiferromagnetic state: (a) Band structures; (b) transmission spectra.

M5模型有间接带隙, 导带底和价带顶分别出现在 Γ 点($k=0$)和 Z 点($k=1$), 带隙的大小为0.140 eV. M5模型的带隙小于无缺陷ZGNRs的带隙, 这是由于M5模型中与无缺陷ZGNRs的导带和价带对应的子能带发生了变形和下移, 而线缺陷的引入, 导致在这两条子能带中引入了一条子能带. 由图5(b)可见, M5模型的透射谱在费米能级附近有一个透射谷, 透射系数为零的范围小于无缺陷ZGNRs的. 由此可见, AFM态下, M5模型为半导体.

M4模型在费米能级附近的上旋和下旋能带发生分裂, 其上旋和下旋能带都有带隙, 都为间接带隙, 其带隙大小分别为0.167 eV和0.093 eV. M4模型上旋带隙大小与M5模型的带隙很接近, 其导带底和价带顶依然分别出现在 Γ 点和 Z 点. M4模型下旋带隙明显小于M4模型上旋带隙. 主要是M4模型下旋的导带发生了明显变形, 其导带底下降, 同时价带顶上移. 由图5(b)可见, M4模型的透射谱在费米能级附近依然有一个透射谷, 下旋透射系数为零的范围已很小. 由此可见, AFM态下, M4模型也为半导体.

M3模型能带的特点是: 与无缺陷ZGNRs的子能带C1对应的子能带发生分裂, 其上旋能带位于费米能级之上, 但下旋能带穿过了费米能级; 由线缺陷引入的子能带发生分裂, 下旋能带穿过了费米能级, 但上旋能带位于费米能级之下. 结果导致M3模型上旋能带有带隙, 其带隙大小为0.312 eV, 大于M4和M5模型的带隙, M3模型下旋能带无带隙. 由图5(b)可见, M3模型上旋在费米能级附近

依然有一个透射谷, 在费米能级附近一定范围内的透射系数为零, 而下旋在费米能级处的透射系数不为零. 由此可知, M3模型在AFM态下为半金属.

M2模型能带的特点是: 与无缺陷ZGNRs的子能带C1对应的子能带发生分裂, 其上旋能带位于费米能级之上, 但下旋能带穿过了费米能级; 由线缺陷引入的子能带发生分裂, 上旋和下旋能带都穿过了费米能级. 由图5(b)可见, M2模型上旋和下旋在费米能级处的透射系数都不为零. 由此可知, M2模型在AFM态下为金属.

整体来看, AFM态下线缺陷由ZGNRs对称轴向边缘移动过程中, 含一排线缺陷的ZGNRs有一个半导体-半金属-金属的相变过程.

3.3 FM态

FM态自旋极化电荷密度等值面如图6所示, 其中图6(a)—(e)分别表示M2, M3, M4, M5模型和无缺陷ZGNRs模型的自旋极化电荷密度的等值面图. 由图6可见, 无缺陷ZGNRs两边缘的自旋方向相同, 自旋极化电荷密度关于ZGNRs中心线呈对称分布, 且越往中心电荷密度越小. 无缺陷ZGNRs两边缘的磁矩大, 向中心线逐渐减小. M2, M3, M4, M5模型自旋极化电荷密度的共同特点是: 上下两边缘的自旋方向相同, 其磁性状态都表现为FM性; 线缺陷中间的碳-碳二聚体都为上旋. 但也略有区别, M3, M4和M5模型中与线缺陷中间的碳-碳二聚体相连的四个C原子都为下旋; M2模型中与线缺陷中间的碳-碳二聚体相连的四个C原子, 上方两个C原子为下旋, 但下方两个C原子

为上旋. 由于线缺陷的引入, 导致M2模型上边缘的自旋极化电荷密度比其他模型小. 整体来看, 线缺陷越靠近边缘, 对ZGNRs自旋极化电荷密度的影响越大.

FM态下的能带结构和透射谱如图7所示. 由图7(a)可见, M2, M3, M4, M5模型和无缺陷ZGNRs在费米能级附近的能带都发生了分裂. 无缺陷ZGNRs的子能带C1上旋向下移动, 穿过费米能级; 下旋向上移动, 没有穿过费米能级. 无缺陷ZGNRs的子能带V1上旋向下移动, 没有穿过费米能级; 下旋向上移动, 穿过费米能级. M2, M3, M4,

M5模型的能带的共同特点是: 与无缺陷ZGNRs的能带结构中子能带C1对应的上旋能带都穿过了费米能级, 下旋能带都没有穿过费米能级; 与无缺陷ZGNRs的能带结构中子能带V1对应的子能带都发生了变形, 靠近 Γ 点这一段弯曲向下, 都没有穿过费米能级; 由线缺陷引入的子能带, 上旋都没有穿过费米能级, 下旋都穿过了费米能级. 由图7(b)可见, M2, M3, M4, M5模型和无缺陷ZGNRs在费米能级处的上旋和下旋的透射系数都不为零. 结合能带结构和透射谱可知, M2, M3, M4, M5模型和无缺陷ZGNRs在FM态下都为金属.

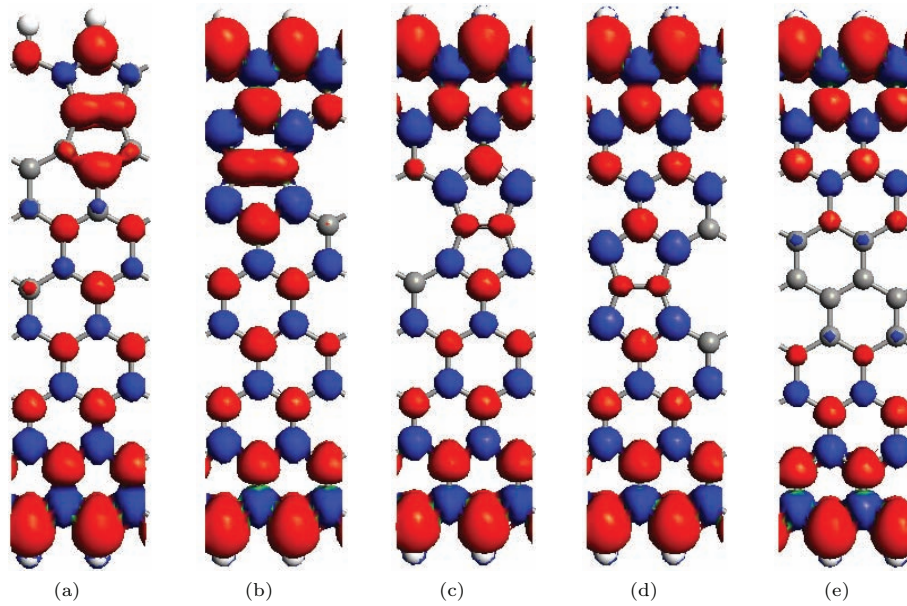


图6 (网刊彩色) FM态下的电子自旋极化电荷密度的等值面图

Fig. 6. (color online) Isosurface plots of spin polarization charge density of ZGNRs with and without a line defect at the ferromagnetic state.

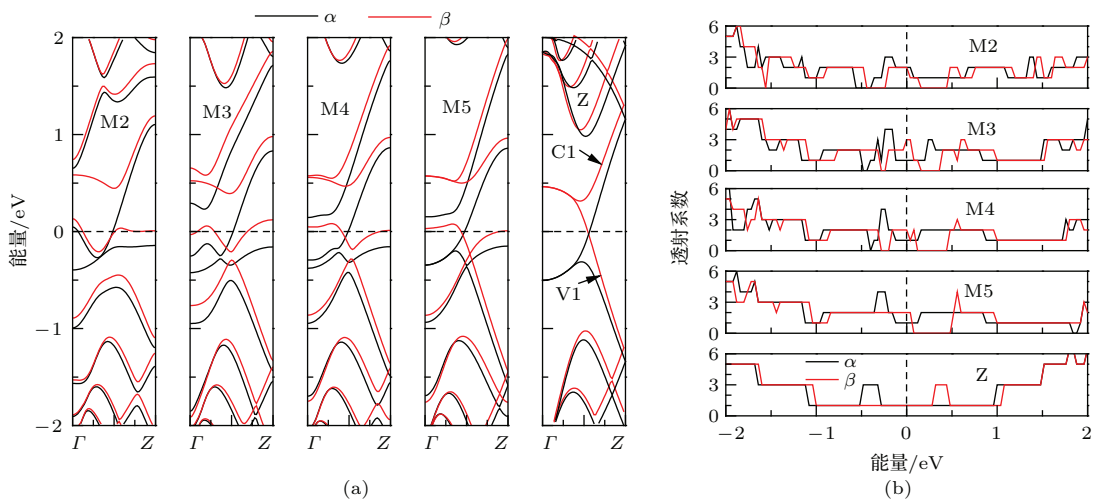


图7 (网刊彩色) FM态下的能带结构和透射谱 (a) 能带结构; (b) 透射谱

Fig. 7. (color online) Band structures and transmission spectra of the ZGNR with and without a line defect at the ferromagnetic state: (a) Band structures; (b) transmission spectra.

3.4 稳定性分析

含单排线缺陷ZGNRs的各模型的总能和总能量差如图8所示. 定义FM态与AFM态的总能量差 $\Delta E_1 = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$, NM态与AFM态的总能量差 $\Delta E_2 = E_{\text{NM}} - E_{\text{AFM}}$, E_{FM} , E_{AFM} 和 E_{NM} 分别为在FM态、AFM态和NM态的单元的总能量. 由图8(a)可见, 在NM态、FM态和AFM态三种自旋态下, 都是M2模型的总能量最小, M3模型的总能量最大. 也就是说, 单排线缺陷位于紧邻边界(M2模型)位置时, 含缺陷ZGNRs最稳定; 单排线缺陷位于次紧邻边界(M3模型)位置时, 含缺陷ZGNRs最不稳定. 结合图8(a)和图8(b)可见, 各模型的FM态与AFM态的总能量相差不大, 相对来说, NM态与AFM态的总能量相差较大. 随着线缺陷往ZGNRs的边缘移动, E_{NM} 与其对应 E_{AFM} 的差值越来越小. 由图8(b)中FM态与AFM态的总能量差 ΔE_1 可见, 对于M2和M3模型, $\Delta E_1 < 0$, 即 $E_{\text{FM}} < E_{\text{AFM}}$, 表明FM态为基态; 对于M4和M5模型, $\Delta E_1 > 0$, 即 $E_{\text{FM}} > E_{\text{AFM}}$, 表明AFM态为基态^[17].

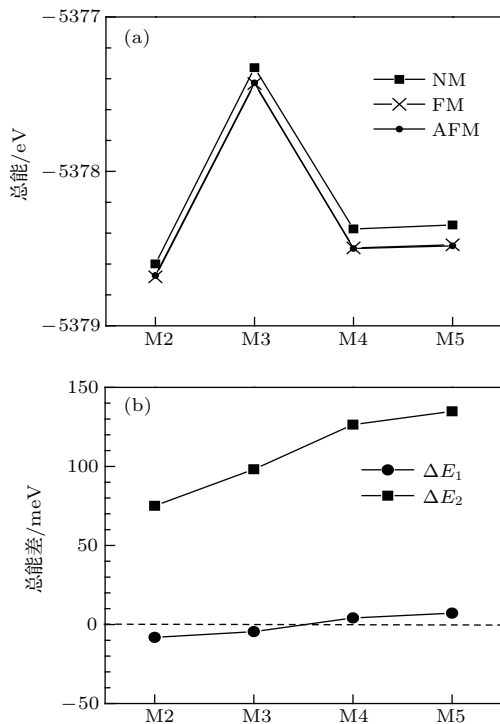


图8 (a) 总能和(b)总能量差, 其中FM态与AFM态的总能量差 $\Delta E_1 = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$, NM态与AFM态的总能量差 $\Delta E_2 = E_{\text{NM}} - E_{\text{AFM}}$
 Fig. 8. (a) Total energy and (b) energy difference of the ZGNR with a line defect. $\Delta E_1 = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$ is the total energy difference between FM and AFM states, and $\Delta E_2 = E_{\text{NM}} - E_{\text{AFM}}$ is the total energy difference between NM and AFM states.

无缺陷ZGNRs在NM态、FM态和AFM态的总能量分别为-5693.37, -5693.53和-5693.55 eV. 可见 $E_{\text{FM}} > E_{\text{AFM}}$, 表明其AFM态为基态. 无缺陷ZGNRs的单元比含单排线缺陷ZGNRs的单元多两个C原子, 在此不再比较这两者的总能量.

3.5 横向电场对能带结构的影响

在此选择M5模型分析横向电场对其AFM态的能带结构的影响. 加横向电场时, M5模型及其AFM态的能带结构如图9所示. 图9(a)为M5模型加横向电场示意图. 电场强度方向平行于ZGNRs平面, 以向下方向为正. 图9(b)为AFM态的能带结构. 图中 $E_1 - E_3$ 表示电场强度的大小分别为1, 2, 3 V/nm. 由图9(b)可见, 在横向电场作用下, M5模型AFM态的能带结构发生显著变化, 费米能级附近的能带发生分裂. 场强为1 V/nm时, M5模型仍然为半导体, 上旋和下旋的带隙分别为0.205和0.080 eV. 未加横向电场时, M5模型上旋和下旋的能带是简并的, 带隙的大小为0.140 eV. 可见施加横向电场后, 上旋带隙增大, 而下旋带隙减小. 当场强增大为2和3 V/nm时, 上旋带隙进一步增大, 而下旋带隙消失, M5模型转变为半金属. 场强为2和3 V/nm时, M5模型的上旋带隙分别为0.240和0.219 eV. 由此可见, 对M5模型施加适当的横向电场, 可以实现半导体到半金属的转变. 对这种转变的理论解释可以参考相关文献^[28].

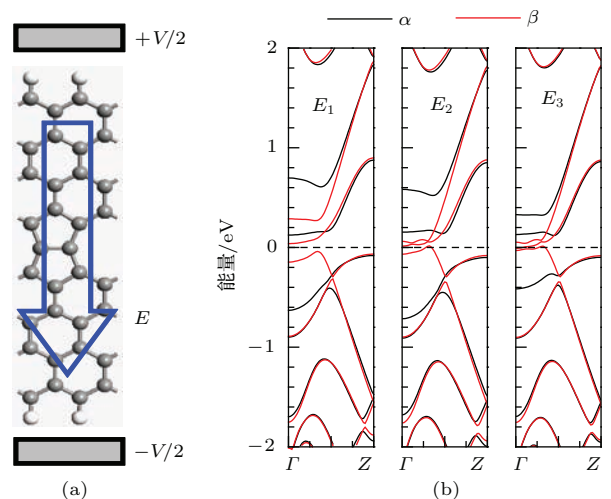


图9 (网刊彩色) M5模型加横向电场的示意图及AFM态的能带结构 (a) 加横向电场示意图; (b) 能带结构
 Fig. 9. (color online) (a) Geometric structure and (b) band structure of M5 at the antiferromagnetic state. The blue arrow indicates the direction of a transverse electric field in the GNR plane.

4 结 论

利用基于DFT的第一性原理研究了单排线缺陷对ZGNRs的电磁性质的影响. 研究表明, 无缺陷ZGNRs和M2, M3, M4, M5模型在NM态和FM态下都为金属. 虽然有、无线缺陷的ZGNR在NM态和FM态下都为金属, 但其能带结构有明显差异, 有线缺陷的ZGNR都因缺陷而引入了新的子能带, 这就导致有、无线缺陷的ZGNR呈金属性的成因有差异. 在AFM态下, 单排线缺陷对ZGNR的电磁性质的影响非常明显. 单排线缺陷越靠近ZGNRs的边缘, 对ZGNRs电磁性质的影响越明显. 在反铁磁态下, 缺陷由ZGNR对称轴线向边缘移动过程中, 含单排线缺陷的ZGNRs有一个半导体-半金属-金属的相变过程. 无缺陷ZGNRs和M4, M5模型为半导体, 虽然都为半导体, 但由于缺陷引入新的子能带, 导致含单排线缺陷的ZGNRs的带隙小于无缺陷ZGNRs的带隙. M3模型为半金属, 而M2模型为金属. 单排线缺陷紧邻边界时, 含缺陷的ZGNRs最稳定; 单排线缺陷位于次近邻边界位置时, 含缺陷的ZGNRs最不稳定. M2和M3模型的FM态为基态, 而M4, M5模型和无缺陷ZGNRs的AFM态为基态. 在AFM态下, 对M5模型施加适当的横向电场, 可以实现半导体到半金属的转变. 该研究对于发展基于石墨烯的纳米电子器件很有意义.

参考文献

- [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] Zhang W X, Liu Y X, Tian H, Xu J W, Feng L 2015 *Chin. Phys. B* **24** 076104
- [3] Li J, Zhang Z H, Zhang J J, Tian W, Fan Z Q, Deng X Q, Tang G P 2013 *Org. Electron.* **14** 958
- [4] Li J, Zhang Z H, Wang D, Zhu Z, Fan Z Q, Tang G P, Deng X Q 2014 *Carbon* **69** 142
- [5] Westervelt R M 2008 *Science* **320** 324
- [6] Matulis A, Peeters F M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115423
- [7] Pedersen T G, Flindt C, Pedersen J, Mortensen N A, Jauho A P, Pedersen K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136804
- [8] Xu H, Heinzl T, Zozoulenko I V 2009 *Phys. Rev. B* **80** 045308
- [9] Sahu B, Min H, MacDonald A H, Banerjee S K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045404
- [10] Wimmer M, Adagideli I, Berber S, Tomanek D, Richter K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 177207
- [11] Yao Y X, Wang C Z, Zhang G P, Ji M, Ho K M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 235501
- [12] Son Y, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [13] Wang D, Zhang Z H, Deng X Q, Fan Z Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 207101 (in Chinese) [王鼎, 张振华, 邓小清, 范志强 2013 物理学报 **62** 207101]
- [14] Ouyang F P, Xu H, Lin F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4132 (in Chinese) [欧阳方平, 徐慧, 林峰 2009 物理学报 **58** 4132]
- [15] Wang Z Y, Hu H F, Gu L, Wang W, Jia J F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017102 (in Chinese) [王志勇, 胡慧芳, 顾林, 王巍, 贾金凤 2011 物理学报 **60** 017102]
- [16] Zhang W X, He C, Li T, Gong S B 2015 *RSC Adv.* **5** 33407
- [17] Kan M, Zhou J, Sun Q, Wang Q, Kawazoe Y, Jena P 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155450
- [18] Tang G P, Zhang Z H, Deng X Q, Fan Z Q, Zhu H L 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 638
- [19] Tang G P, Zhou J C, Zhang Z H, Deng X Q, Fan Z Q 2013 *Carbon* **60** 94
- [20] Dai Q Q, Zhu Y F, Jiang Q 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 4791
- [21] Lahiri J, Lin Y, Bozkurt P, Oleynik I I, Batzill M 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 326
- [22] Zeng M G, Shen L, Cai Y Q, Sha Z D, Feng Y P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 042104
- [23] Zhang Z H, Guo C, Kwong D J, Li J, Deng X Q, Fan Z Q 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2765
- [24] Zhang Z H, Deng X Q, Tan X Q, Qiu M, Pan J B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 183105
- [25] Pan J B, Zhang Z H, Deng X Q, Qiu M, Guo C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 013503
- [26] Pan J B, Zhang Z H, Deng X Q, Qiu M, Guo C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 092102
- [27] Zhang Z, Zhang J, Kwong G, Li J, Fan Z, Deng X, Tang G 2013 *Sci. Rep.* **3** 2575
- [28] Young W S, Marvin L C, Steven G L 2006 *Nature* **444** 347

Electromagnetic properties of zigzag graphene nanoribbons with single-row line defect*

Zhang Hua-Lin[†] Sun Lin Wang Ding

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

(Received 8 August 2015; revised manuscript received 17 September 2015)

Abstract

In this paper, electromagnetic properties of the zigzag graphene nanoribbon (ZGNR) with a single-row line defect are studied by using the first-principles method based on the density functional theory. The energy band structures, transmission spectra, spin polarization charge densities, total energies, and Bloch states of the ZGNR are calculated when the line defect is located at different positions inside a ZGNR. It is shown that ZGNRs with and without a line defect at nonmagnetic and ferromagnetic states are metals, but the reasons for it to become different metals are different. At the antiferromagnetic state, the closer to the edge of ZGNR the line defect, the more obvious the influence on electromagnetic properties of ZGNR is. In the process of the defect moving from the symmetrical axis of ZGNR to the edge, the ZGNR has a phase transition from a semiconductor to a half metal, and then to a metal gradually. Although the ZGNR with a line defect close to the central line is a semiconductor, its band gap is smaller than the band gap of perfect ZGNR, owing to the new band introduced by the defects. When the line defect is located nearest to the boundary, the ZGNR is stablest. When the line defect is located next nearest to the boundary, the ZGNR is unstablest. When the line defect is located nearest or next nearest to boundary, the ground state of the ZGNR is a ferromagnetic state. However, if the line defect is located at the symmetric axis of ZGNR (M5) or nearest to the symmetric axis, the ground state would be an antiferromagnetic state. At the antiferromagnetic state, the phase transition of M5 from a semiconductor to a half metal can be achieved by applying an appropriate transverse electric field. Without a transverse electric field, M5 is a semiconductor, and the band structures of up- and down-spin states are both degenerate. With a transverse electric field, band structures of up- and down-spin states near the Fermi level are both split. When the electric field intensity is 2 V/nm, M5 is a half metal. These obtained results are of significance for developing electronic nanodevices based on graphene.

Keywords: graphene nanoribbon, line defect, spin polarization

PACS: 61.48.Gh, 73.22.Pr, 68.55.Ln, 75.70.Ak

DOI: 10.7498/aps.65.016101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374002), the Aid Program for the Science and Technology Innovation Team in Colleges and Universities of Hunan Province, China, and the Construct Program of the Key Discipline in Hunan Province, China.

[†] Corresponding author. E-mail: zhanghualin0703@126.com