

N/B 掺杂石墨烯的光学与电学性质

禹忠 党忠 柯熙政 崔真

Optical and electronic properties of N/B doped graphene

Yu Zhong Dang Zhong Ke Xi-Zheng Cui Zhen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 248103 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.248103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.248103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯/聚乙烯醇/聚偏氟乙烯基纳米复合薄膜的介电性能

Dielectric properties of graphene/poly(vinyl alcohol)/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites films

物理学报.2016, 65(18): 188101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188101>

THz 谐振腔型石墨烯光电探测器的设计

Design and performance analysis of THz microcavity-enhanced graphene photodetector

物理学报.2016, 65(16): 168101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.168101>

化学气相沉积法制备的石墨烯晶畴的氢气刻蚀

Hydrogen etching of chemical vapor deposition-grown graphene domains

物理学报.2016, 65(9): 098101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.098101>

基于石墨烯互补超表面的可调谐太赫兹吸波体

Tunable terahertz absorber based on complementary graphene meta-surface

物理学报.2016, 65(1): 018101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.018101>

含石墨烯临界耦合谐振器的吸收特性研究

Study on the absorbing properties of critically coupled resonator with graphene

物理学报.2015, 64(23): 238103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.238103>

N/B掺杂石墨烯的光学与电学性质*

禹忠 党忠† 柯熙政 崔真

(西安理工大学自动化与信息工程学院, 西安 710048)

(2016年7月12日收到; 2016年8月23日收到修改稿)

石墨烯因其独特的化学成键结构而拥有出色的化学、热学、机械、电学、光学特性. 由于石墨烯为零带隙材料, 限制了其在纳电子学领域的发展. 因此, 为了拓宽石墨烯的应用范围, 研究打开石墨烯带隙的方法显得尤为重要. 本文构建了本征石墨烯、N掺杂石墨烯、B掺杂石墨烯三种模型, 研究了本征石墨烯和不同掺杂浓度下的N/B掺杂石墨烯的能带结构、电子态密度及光学与电学性质, 包括吸收谱、反射谱、折射率、电导率和介电函数等. 研究结果显示: 1) 本征石墨烯费米能级附近的电子态主要是由C-2p轨道形成, 而N/B掺杂石墨烯费米能级附近的电子态主要是由C-2p和N-2p/B-2p轨道杂化形成; 2) N/B掺杂可以引起石墨烯费米能级、光学与电学性质的改变, 且使狄拉克锥消失, 进而打开石墨烯带隙; 3) N/B掺杂可以引起石墨烯光学和电学性质的变化, 且对吸收谱、反射谱、折射率、介电函数影响较大, 而对电导率影响较小. 本文的结论可为石墨烯在光电子器件中的应用提供理论依据.

关键词: 石墨烯, N/B掺杂, 光学与电学性质

PACS: 81.05.ue, 31.10.+z, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.65.248103

1 引言

石墨烯(graphene)于2004年被发现^[1-4]. 石墨烯是一种零带隙的二维碳纳米材料, 因其特殊的成键结构, 使得石墨烯拥有优异的机械、热学、光学、化学和电子特性. 它被广泛应用于纳米、光电子、电化学、光学、生物电子、生物传感器和机械^[5-9]等领域.

石墨烯在光学和电学方面拥有优异的性能, 促进了其在纳电子和光电子器件中的应用^[10]. 例如, Long等^[11]提出了一种基于石墨烯的p-G-n异质结光电探测设备, 并已成功证明 MoS_2 -graphene-WSe₂异质结构, 对于室温下可见-短波红外范围的宽带光电探测, 展现出具有竞争力的设备性能, 并且在近红外区域的探测率达 10^{11} 琼斯. Miao等^[12]提出了一种graphene/InAs纳米线异质结光电探测器, 解决了基于石墨烯的红外探测器的关键挑战,

并有希望推广石墨烯在电子和光电子方面的应用. Wang等^[13]提出了一种具有优良储锂性能的氮掺杂石墨烯纳米片, 研究结果表明氮掺杂石墨烯是高倍率锂离子电池负极材料的一种很有前途的候选材料. Zhou等^[14]通过研究发现, 石墨烯可以作为高储锂容量和大机械性能电池的重要备选材料. 目前, 石墨烯在应用方面面临的主要难题是: 1) 由于石墨烯为零带隙半金属材料, 使得石墨烯电子器件难以关断, 开关比低; 2) 由于石墨烯特殊的二维结构, 使得用常规的掺杂方法并不能改变石墨烯的能带结构和光电性质^[15].

由于石墨烯的导带和价带相交于狄拉克点, 使得石墨烯成为零带隙的半金属材料^[16-19], 因此限制了其在纳电子和光电子器件中的发展. 因此只有扩大石墨烯的带隙, 才能真正发挥石墨烯在纳电子学领域中的作用, 进而拓宽石墨烯的应用范围. 打开石墨烯带隙的方法主要有: 量子限制法、掺杂法以及对称性破缺法^[20-23]. 因此, 实现对石墨烯的

* 国家自然科学基金(批准号: 61377080, 60977054)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dangzhongyue@163.com

能带调控, 研究稳定和可控掺杂具有重要意义, 并可为今后石墨烯大规模的应用提供理论依据.

随着研究的不断深入, 石墨烯的掺杂技术目前已经取得了许多研究成果, 主要的掺杂方法有: 直接合成、离子注入、转移掺杂等. 这些方法大体上可分为两类, 即表面转移掺杂和替位掺杂.

表面转移掺杂是由石墨烯与表面吸附掺杂剂之间存在电子转移而引起的掺杂^[24]. 表面转移掺杂的电子转移方向由掺杂剂的最高占据轨道和最低未占据轨道与石墨烯费米能级(E_F)之间的相对位置决定. 如果掺杂剂的最低未占据轨道低于石墨烯的费米能级, 那么电子将从石墨烯向掺杂剂转移, 掺杂剂为受主, 空穴成为主要的载流子, 为石墨烯p型掺杂^[25]. 相反, 如果掺杂剂的最高占据轨道高于石墨烯费米能级, 那么电子将从掺杂剂向石墨烯转移, 掺杂剂为施主, 电子成为主要的载流子, 为石墨烯n型掺杂. Leenaerts等^[26]基于第一性原理研究了石墨烯在 H_2O , NH_3 , CO , NO 和 NO_2 环境中的变化, 研究发现石墨烯与这些分子之间的电荷转移与它们之间的吸附方向紧密相关, H_2O 和 NO_2 对石墨烯引入p型掺杂, 而 NH_3 , CO 和 NO 对石墨烯引入n型掺杂. 该理论研究的结果与Schedin等^[27]的实验研究符合. Pinto和Markevich^[28]基于第一性原理研究发现 F_4 -TCNQ, TCNE, $C_6H_5CH_3$, TPA对石墨烯可引入p型掺杂. Dong等^[29]研究发现 $Na-NH$, $An-CH_3$ 可引入n型掺杂.

当外围电子数与碳原子外围电子数不同的替位原子进入石墨烯晶格时, 替位原子将向石墨烯中引入空穴(p型掺杂)或电子(n型掺杂), 这种掺杂方式称为替位掺杂或晶格掺杂^[30]. 替位掺杂是通过替位原子与碳原子之间成键产生, 这种成键既可以发生在合成石墨烯时, 也可以在对本征石墨烯进行后处理时产生. 这种掺杂方式的效果源于石墨烯晶格原子的替位, 当替位原子的外围电子数少于碳原子的外围电子数时, 替位原子将向石墨烯中引入空穴, 石墨烯受到p型掺杂; 相反, 如果替位原子的外围电子数多于碳原子的外围电子数, 4个电子与碳原子成键, 而多余的电子成为载流子, 使石墨烯富含电子, 呈现n型掺杂的效果. 由于键能的影响, 晶格掺杂石墨烯相比于表面转移掺杂石墨烯具有更优异的稳定性.

常见的替位掺杂原子有: 硼、氮、硫、氟^[31,32]

等. 石墨烯的替位掺杂将导致其电子结构的改变. 根据掺杂材料电子结构的不同, 石墨烯的费米能级会发生不同偏移, 移向价带或导带. Panchakarla等^[33]和Niu等^[34]分别在不同的混合气体环境下通过石墨电极的电弧放电制备了B掺杂石墨烯. Sheng等^[35]在 B_2O_3 气体中也成功制备了B掺杂石墨烯. Lin等^[36]把石墨烯暴露在 NH_3 等离子体环境中, 发现不同的处理时间可获得不同掺杂浓度的N掺杂石墨烯. Wang等^[37]通过在石墨烯晶格中嵌入N原子的方式对石墨烯进行N掺杂, 最后得到了N掺杂石墨烯. 到目前为止, 不同掺杂浓度下的N/B掺杂石墨烯的能带结构、电子态密度及光学与电学性质的研究还鲜有报道.

本文构建了本征石墨烯、N掺杂石墨烯和B掺杂石墨烯三种模型, 主要研究其能带结构、电子态密度、光学与电学性质, 包括吸收谱、反射谱、折射率、电导率和介电函数. 同时对不同掺杂浓度下的N/B掺杂石墨烯的能带结构、电子态密度、光学与电学性质进行了对比分析.

2 本征石墨烯和掺杂石墨烯晶胞模型的建立

石墨烯是由六边形晶格组成, 每个原胞中有两个碳原子, C—C键长仅为1.42 Å, 碳原子采用 sp^2 杂化, 每个碳原子与最近的三个碳原子形成3个 σ 键, 剩余的一个p电子与周围的碳原子形成 π 键. 石墨烯的这种成键结构使得其拥有许多优异的性质^[38,39]. 由于理想的石墨烯是单层的石墨, 石墨烯模型构建可通过石墨晶胞来完成, 即把石墨晶胞剖分成单层. 计算中平面波截断能量为310 eV, K 点设置为 $2 \times 2 \times 2$. 图1所示为通过石墨晶胞建立的本征石墨烯模型.

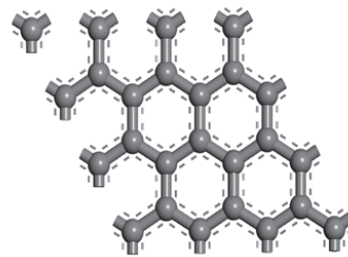


图1 本征石墨烯模型

Fig. 1. Intrinsic graphene model.

在图1所示的本征石墨烯模型基础之上, 通过替位掺杂可建立图2所示的不同掺杂浓度下的N/B掺杂石墨烯模型, 灰色小球为C原子, 蓝色小球为N原子, 红色小球为B原子. 其中, 图2(a)为掺杂浓度4%的N掺杂石墨烯模型, 图2(b)为掺杂浓度8%的N掺杂石墨烯模型, 图2(c)为掺杂浓度4%的B掺杂石墨烯模型, 图2(d)为掺杂浓度8%的B掺杂石墨烯模型.

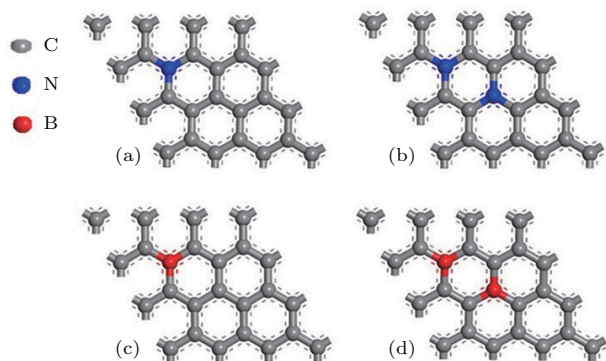


图2 不同掺杂浓度下的N/B掺杂石墨烯模型 (a) 4%的N; (b) 8%的N; (c) 4%的B; (d) 8%的B
 Fig. 2. N/B doped graphene models with different doping concentration: (a) 4% N; (b) 8% N; (c) 4% B; (d) 8% B.

3 本征石墨烯和N/B掺杂石墨烯的能带结构与态密度分析

本征石墨烯和N/B掺杂石墨烯能带与态密度的计算、分析是基于密度泛函理论的第一性原理. 首先对构建的本征石墨烯、N掺杂石墨烯、B掺杂石墨烯模型进行弛豫, 然后设置相关计算参数, 最后做相关的计算分析.

3.1 本征石墨烯的能带和态密度分析

在费米能级附近, 石墨烯的能带结构可以由狄拉克方程很好地描述^[40]. 图3为本征石墨烯的能带结构图. 从图3可以看出, 在费米能级处, 石墨烯的导带和价带相交, 呈现零带隙, 零带隙出现在倒空间的K点, 且狄拉克锥在费米能级面上, 此结论与文献^[41, 42]的结论基本一致, 证明了所建立模型和计算的可行性. 图4为本征石墨烯的态密度图. 图4中黑色虚线为费米能级, 图4(a)为总态密度(DOS)图, 图4(b)为局域态密度(PDOS)图. 从图4(b)可以看出, 本征石墨烯费米能级附近的电

子态主要是由C-2p的轨道形成, 此结论和文献^[43]一致.

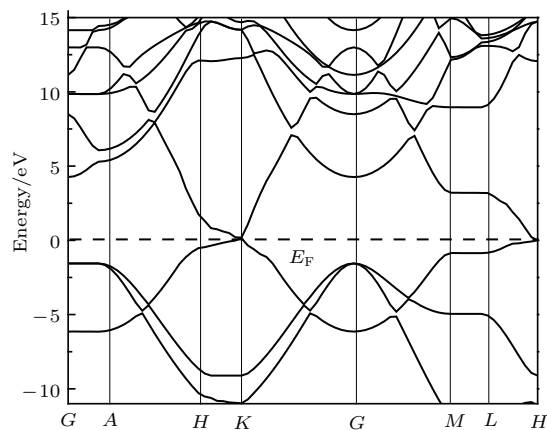


图3 本征石墨烯能带

Fig. 3. Energy band diagram of intrinsic graphene.

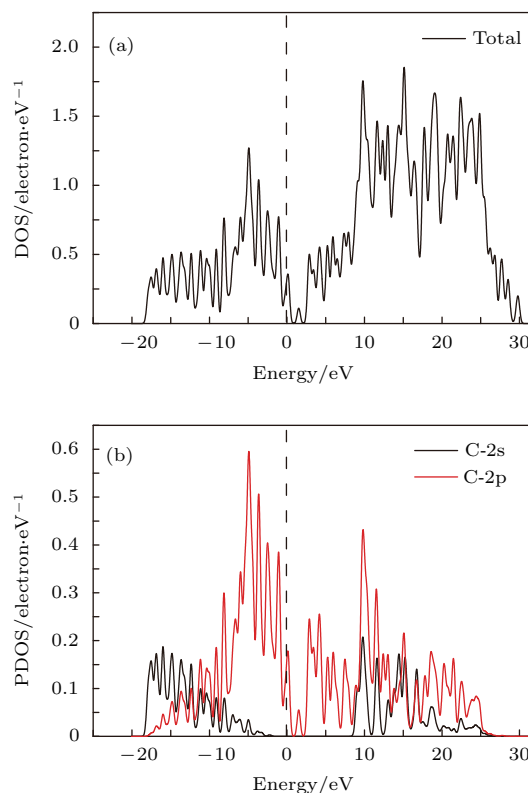


图4 本征石墨烯态密度 (a) 总态密度; (b) 局域态密度
 Fig. 4. Density of states of intrinsic graphene: (a) Total density of states; (b) partial density of states.

3.2 N/B掺杂石墨烯能带和态密度分析

根据掺杂原子外围电子数与碳原子外围电子数的不同, 石墨烯替位掺杂分为p型和n型掺杂. 当掺杂原子外围电子数比碳原子外围电子数多时, 掺杂原子将向石墨烯中引入电子, 电子为主要载流

子, 为n型掺杂, 将引起费米能级移向导带, 即上移. 相反, 当掺杂原子外围的电子数少于碳原子外围电子数时, 掺杂原子将向石墨烯中引入空穴, 空穴为

主要载流子, 为p型掺杂, 将引起费米能级移向价带, 即下移. 本文分别对石墨烯p型掺杂(掺B)和n型掺杂(掺N)进行研究.

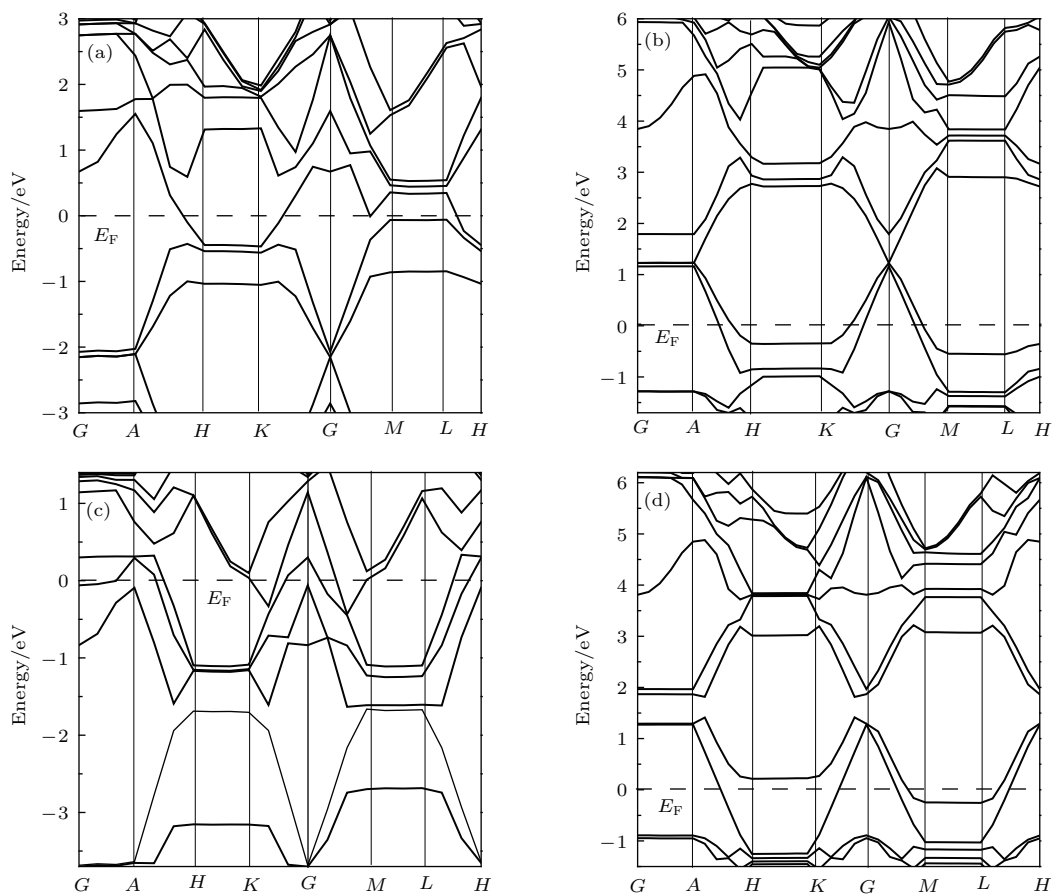


图5 不同掺杂浓度下的N/B掺杂石墨烯能带图 (a) 4%的N; (b) 4%的B; (c) 8%的N; (d) 8%的B
 Fig. 5. The band structure of N/B doped graphene with different doping concentration: (a) 4% N; (b) 4% B; (c) 8% N; (d) 8% B.

图5为不同掺杂浓度下的N/B掺杂石墨烯能带结构图, 其中, 图5(a)为掺杂浓度4%的N掺杂石墨烯, 图5(b)为掺杂浓度4%的B掺杂石墨烯, 图5(c)为掺杂浓度8%的N掺杂石墨烯, 图5(d)为掺杂浓度8%的B掺杂石墨烯. 从图5(a)可以看出, 相比于本征石墨烯, 掺N后费米能级上移0.5 eV, 且使狄拉克锥消失, 带隙被打开. 从图5(c)可以看出, 随着掺N浓度的增加, 费米能级相比于本征石墨烯, 上移1.8 eV, 并且使狄拉克锥消失, 价带和导带的间距进一步增大. 可以看出, N掺杂为石墨烯n型掺杂, 此结论和文献[44]一致. 从图5(b)可以看出, 相比于本征石墨烯, 掺B后费米能级下移3 eV. 同时掺B之后也使狄拉克锥消失, 且石墨烯带隙被有效打开. 从图5(d)可以看出, 此掺杂浓度下的B掺杂石墨烯, 其费米能级下移3.8 eV, 狄拉

克锥消失, 带隙被打开. 可以看出, B掺杂为石墨烯p型掺杂, 此结论和文献[33]一致. 从图5可以看出, 相同N/B掺杂浓度下, N掺杂比B掺杂对石墨烯能隙的打开更有效. 费米能级发生移动绝大部分(96%)是由于引入掺杂剂导致的, 剩下的一部分是晶格弛豫结果. 这可以从以上石墨烯N/B替位掺杂的结果中体现, 且与大的或小的结构性弛豫有关.

图6为不同掺杂浓度下的N/B掺杂石墨烯总态密度图和局域态密度图, 其中, 图6(a)为掺杂浓度4%的N掺杂石墨烯, 图6(b)为掺杂浓度4%的B掺杂石墨烯, 图6(c)为掺杂浓度8%的N掺杂石墨烯, 图6(d)为掺杂浓度8%的B掺杂石墨烯. 图中蓝色虚线为费米能级. 从图6(a)局域态密度图可以看出, N掺杂浓度为4%的石墨烯, 其费米能级

附近的电子态主要是由C-2p和N-2p的轨道杂化形成. 从图6(c)局域态密度图可以看出, 当N掺杂浓度为8%时, 石墨烯费米能级附近的电子态也是由C-2p和N-2p的轨道杂化形成. 同理, 从图6(b)

和图6(d)的局域态密度图可以看出, 对于B掺杂浓度为4%和8%的石墨烯, 其费米能级附近的电子态都是由C-2p和B-2p的轨道杂化形成. 此结论和文献[45]基本一致.

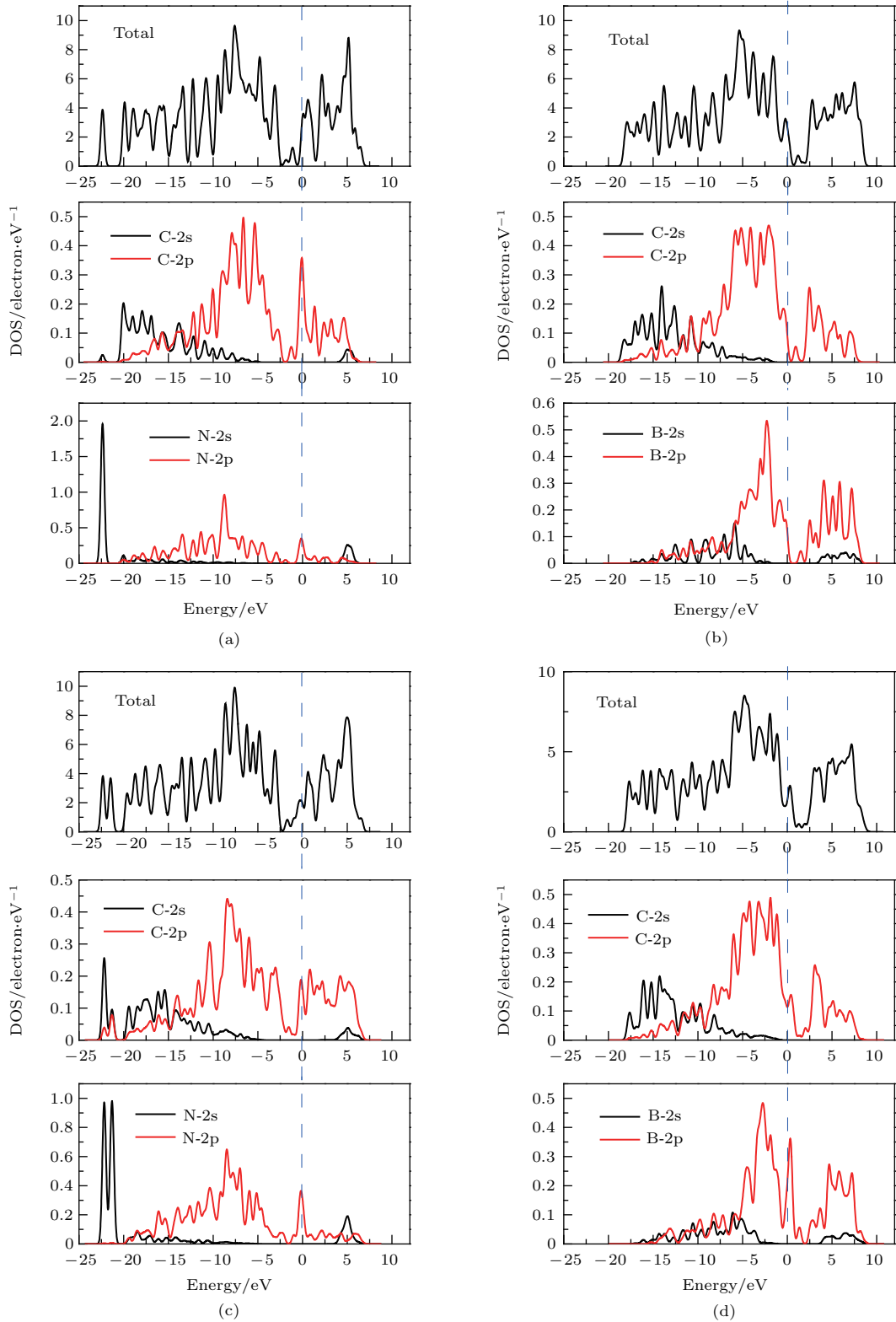


图6 不同掺杂浓度下的N/B掺杂石墨烯态密度图 (a) 4%的N; (b) 4%的B; (c) 8%的N; (d) 8%的B

Fig. 6. Density of states of N/B doped graphene different doping concentration: (a) 4% N; (b) 4% B; (c) 8% N; (d) 8% B.

4 本征石墨烯和N/B掺杂石墨烯光学与电学性质分析

4.1 理论基础

介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 是描述固体对电磁波辐射的线性响应, 决定了电磁波在固体中的传播行为. 它反映出的固体能带结构及各种光谱信息, 是沟通电子跃迁微观物理过程和固体微观电子结构的桥梁, 决定了晶体的主要光学性质. 可以由频率响应复介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 计算得到线性光学性质:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (1)$$

其中, $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别表示复介电函数的实部和虚部, ω 为光子的频率. 虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 由导带与价带间波函数动量矩阵单元计算得到

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \times \int d^3k \sum |\langle \varphi_c | p | \varphi_v \rangle|^2 \times \delta(E_c - E_v - \hbar\omega), \quad (2)$$

其中, e 为电子电量, V 是晶胞体积, p 是动量算符, \hbar 为约化普朗克常量, k 为消光系数, φ_v 和 φ_c 分别为价带和导带的波函数^[46]. 其次, 可以由 Kramers-Kronig 关系^[47] 得到实部 $\varepsilon_1(\omega)$:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega')\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega, \quad (3)$$

其中, M 为积分主值. 最后, 可以直接由实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 计算所有频响光谱^[48], 包括吸收谱 $a(\omega)$ 、反射谱 $R(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$:

$$a(\omega) = \sqrt{2}\omega \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (5)$$

(5) 式中的 n 与 k 分别为折射率和消光系数, 即

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

石墨烯的电导率可以根据其与介电函数之间的关系得到. 已知石墨烯电导率和介电函数之间的关系为

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - i \frac{\sigma}{\omega d}, \quad (8)$$

其中, ε 为介电函数, ε_0 是真空电容率, σ 为电导率, d 为石墨烯厚度, ω 为光子频率. 根据 (8) 式可以反推出电导率, 即

$$\sigma(\omega) = i \cdot (\varepsilon - \varepsilon_0)\omega d. \quad (9)$$

4.2 光学与电学性质分析

4.2.1 本征石墨烯的光学与电学性质分析

吸收谱表示电磁波在通过某介质时能量的衰减; 反射谱表示反射波振幅与入射波振幅之比, 与吸收谱是相互对应的, 即如果一种晶体强烈吸收某一光谱范围的光, 它就能有效地反射在同一光谱范围内的光; 折射率即为光在真空中的传播速度与光在该介质中的传播速度之比, 材料的折射率越高, 使入射光发生折射的能力就越强. 由于石墨烯能带是无间隙^[49] 的, 所以从本质上来讲它具有金属性. 随着石墨烯应用的越来越广泛, 对石墨烯的研究也随之深入. 研究石墨烯的光学与电学性质可为今后石墨烯在光电子器件等领域的应用提供依据. 下面对本征石墨烯及不同掺杂浓度下的N/B掺杂石墨烯的光学与电学性质展开讨论.

图7为本征石墨烯的基本光学与电学性质图. 从图7(a)可以看出: 吸收谱在能量为15.5 eV处出现最大峰值, 说明此处吸收率最高; 随着能量的增大, 当能量大于38 eV之后, 吸收率几乎接近于零, 且保持不变; 此结论和文献[43]相似. 从图7(b)可以看出: 当能量为19 eV时, 反射率达到最大值0.39; 随着能量的增大, 当能量大于35 eV之后, 反射率几乎为零, 且保持零不变. 从图7(c)可以看出: 当能量为2.3 eV时, 折射率达到最大值2.8; 随着能量的增大, 当能量大于35 eV之后, 折射率基本保持1不再变化. 从图7(d)可以看出: 电导率实部始终大于零, 虚部既有大于零的部分, 也有小于零的部分; 实部在13.8 eV处达到最大值6; 随着能量的增大, 当能量大于35 eV后, 实部和虚部几乎不再变化, 且保持定值不变. 从图7(e)可以看出: 介电函数的虚部始终大于零, 实部既有大于零的部分, 也有小于零部分; 随着能量的增大, 当能量大于35 eV之后, 实部和虚部均不再变化, 且虚部趋于零, 实部为一大于零的定值.

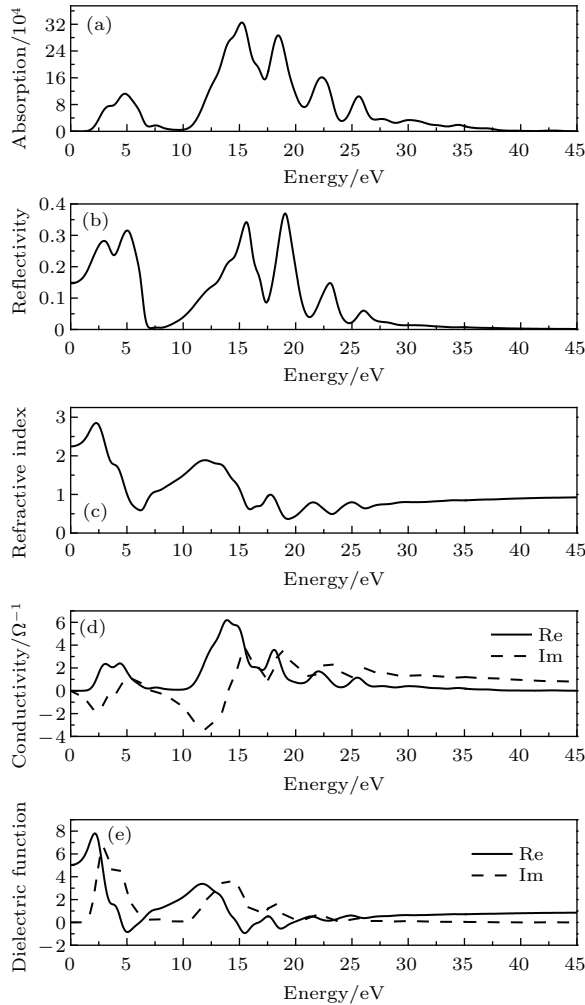


图7 本征石墨烯基本光学与电学性质 (a) 吸收谱; (b) 反射谱; (c) 折射率; (d) 电导率; (e) 介电函数
 Fig. 7. Basic optical and electronic properties of intrinsic graphene: (a) Absorption spectrum; (b) reflection spectrum; (c) refractive index; (d) conductivity; (e) dielectric function.

4.2.2 N/B掺杂石墨烯的光学与电学性质分析

图8为N掺杂石墨烯的基本光学与电学性质图(N掺杂浓度为4%)。从图8(a)可以看出: 吸收谱主要有两个峰值, 对应的能量分别为4.2和12.9 eV, 说明在这两个能量处光的吸收较强, 且此时吸收谱峰值比本征石墨烯的小; 随着能量的增大, 当能量大于19 eV之后, 吸收率几乎为零, 且保持不变; 总体而言, 吸收谱有效宽度相对于本征石墨烯吸收谱有所变窄。从图8(b)可以看出: 反射谱有一个最大峰值0.35, 对应的能量为5.4 eV; 当能量大于5.4 eV后, 反射率整体呈现下降趋势; 随着能量的增大, 当能量大于19 eV之后, 反射率几乎为零, 且保持不变。从图8(c)可以看出: 相比于

本征石墨烯, 掺杂前后折射率的变化不大, 整体变化趋势基本相同, 最终都趋于1, 且保持不变; 但是相对于本征石墨烯, 掺杂后随着能量的增大, 折射率开始保持基本不变时所对应的能量值有所减小, 为21 eV。从图8(d)可以看出: 掺杂后和掺杂前相比, 电导率整体的变化趋势基本一样, 实部都大于零, 虚部既有大于零的部分, 也有小于零的部分; 随着能量的增大, 当能量大于21 eV之后, 实部和虚部均保持不变, 且实部几乎为零, 虚部大于零。从图8(e)可以看出: 掺杂后与掺杂前相比, 介电函数实部和虚部开始保持基本不变时所对应的能量也有所减小, 为19 eV; 掺杂后, 实部和掺杂前一样, 既有大于零的部分, 又有小于零的部分; 虚部和掺杂前一样, 均保持大于零, 且最终都趋于定值。

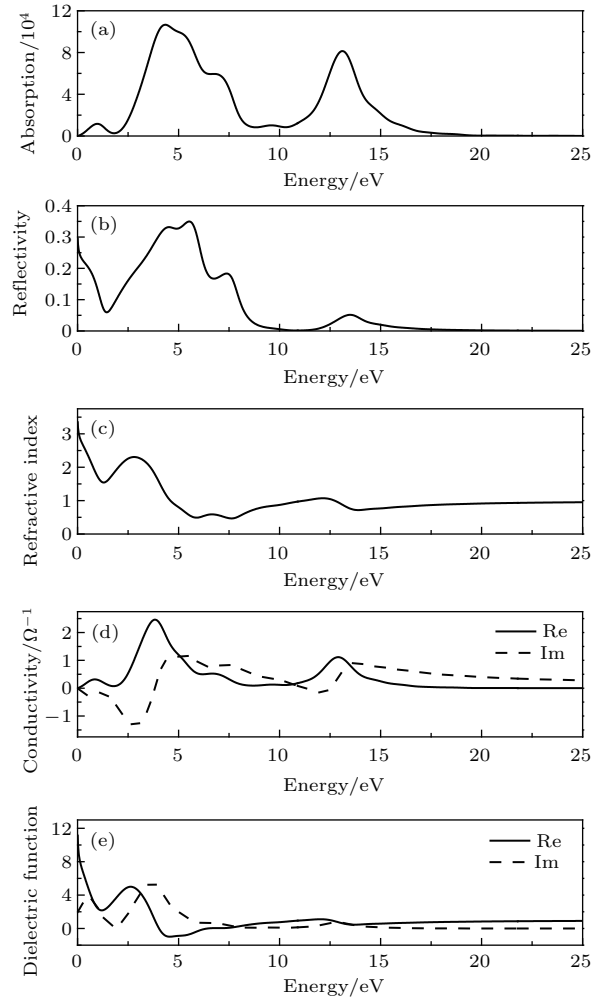


图8 N掺杂石墨烯基本光学与电学性质(掺杂浓度为4%) (a) 吸收谱; (b) 反射谱; (c) 折射率; (d) 电导率; (e) 介电函数
 Fig. 8. Basic optical and electronic properties of N-doped graphene (doping concentration 4%): (a) Absorption spectrum; (b) reflection spectrum; (c) refractive index; (d) conductivity; (e) dielectric function.

图9为N掺杂石墨烯的基本光学与电学性质图(N掺杂浓度为8%). 从图9(a)可以看出: 相比于N掺杂浓度为4%时, 吸收谱变化不大, 在2 eV处多了一个峰; 随着能量的增大, 当能量达到19 eV之后, 吸收率趋近于零, 并保持不变. 从图9(b)可以看出: 反射率最大值相比于本征石墨烯和N掺杂浓度为4%的石墨烯均有所增大, 此时最大值为0.6; 随着能量的增大, 反射率在能量值达到19 eV之后, 趋近于零, 并保持不变. 从图9(c)可以看出: 相比于N掺杂浓度为4%的石墨烯, 折射率起始值有所增大, 达到7; 当能量值大于3 eV后, 折射率变化比较平缓; 随着能量的增大, 当能量值大于19 eV之后, 折射率趋近于1, 且保持不变. 从图9(d)可以

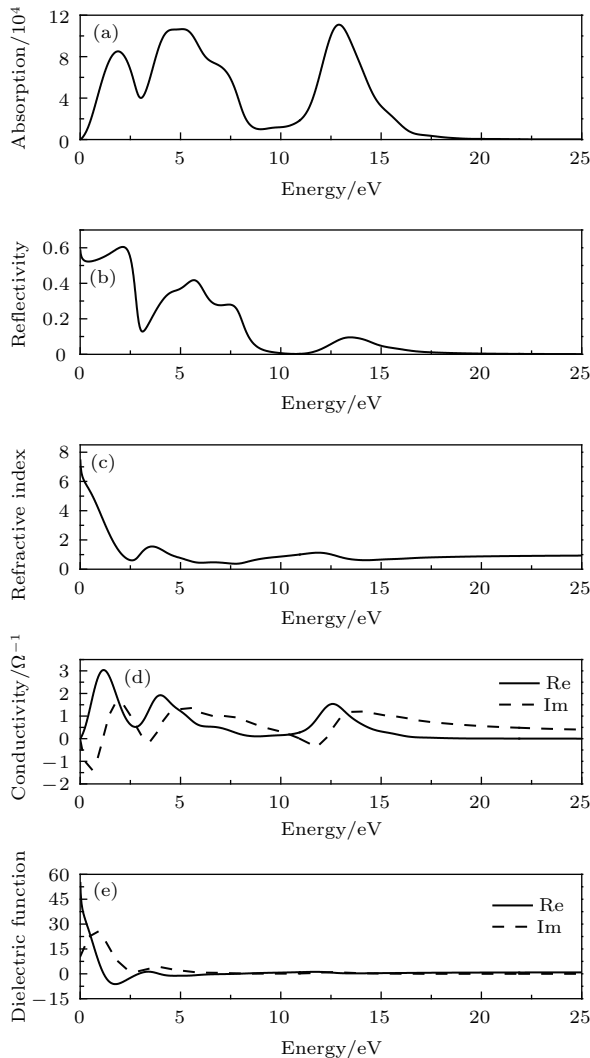


图9 N掺杂石墨烯基本光学与电学性质(掺杂浓度为8%) (a) 吸收谱; (b) 反射谱; (c) 折射率; (d) 电导率; (e) 介电函数
Fig. 9. Basic optical and electronic properties of N-doped graphene (doping concentration 8%): (a) Absorption spectrum; (b) reflection spectrum; (c) refractive index; (d) conductivity; (e) dielectric function.

看出: 相比于掺杂浓度为4%的N掺杂石墨烯, 电导率实部和虚部的变化趋势基本一样, 但实部和虚部的峰值所对应的能量不同; 两种N掺杂浓度下, 实部均大于零, 虚部既有大于零的部分, 也有小于零的部分; 随着能量的增大, 当能量大于19 eV之后, 实部和虚部均保持不变, 且实部几乎为零, 虚部大于零. 从图9(e)可以看出: 当N掺杂浓度变为8%时, 介电函数变化较大; 实部和虚部的起始值都大幅增加, 且实部出现了负值, 虚部均大于零; 随着能量的增大, 当能量大于7 eV之后, 实部和虚部均趋于零, 且保持不变.

图10为B掺杂石墨烯的基本光学与电学性质图(B掺杂浓度为4%). 从图10(a)可以看出: 吸收谱主要有两个主峰值, 对应的能量分别是1.02和5.24 eV, 且峰值相比于本征石墨烯较小, 与之前两种不同掺杂浓度(4%和8%)的N掺杂石墨烯几乎相同, 同时说明B掺杂浓度为4%的石墨烯对这两个能量所对应波长的光吸收较强; 当能量大于13 eV之后, 吸收率几乎为零, 且保持不变; 与本征石墨烯和N掺杂石墨烯相比, 掺杂浓度为4%的B掺杂石墨烯的吸收谱有效宽度明显有所变窄. 从图10(b)可以看出: 反射谱有一个峰值0.6, 对应的能量为6.65 eV; 随着能量的增大, 当能量值大于6.65 eV之后, 反射率呈现下降趋势, 当能量大于14.5 eV之后, 反射率几乎为零, 且保持不变; 反射谱有效宽度相对于本征石墨烯和N掺杂石墨烯的反射谱也明显有所变窄. 从图10(c)可以看出: 折射率在掺B之后, 整体呈现下降趋势; 与本征石墨烯和N掺杂石墨烯相比, 掺杂浓度为4%的B掺杂石墨烯的折射率最大值更大, 且折射率开始趋于1且保持不变时所对应的能量变小, 为15.5 eV. 从图10(d)可以看出: 石墨烯掺B之后, 与本征石墨烯相比, 电导率实部的峰值位置和大小都有所变化, 且峰值变小, 但与N掺杂石墨烯基本一样, 总体而言, 实部都大于零, 虚部既有大于零的部分, 也有小于零的部分; 随着能量的增大, 当能量大于15.5 eV之后, 实部几乎为零, 且保持不变, 虚部也保持不变, 且大于零. 从图10(e)可以看出: 石墨烯掺B之后, 其介电函数相比于本征石墨烯变化较大; 当能量大于7 eV之后, 介电函数的实部和虚部均趋于零, 且保持不变; 然而本征石墨烯和掺杂浓度为4%的N掺杂石墨烯的介电函数实部保持不变时的值都大于零.

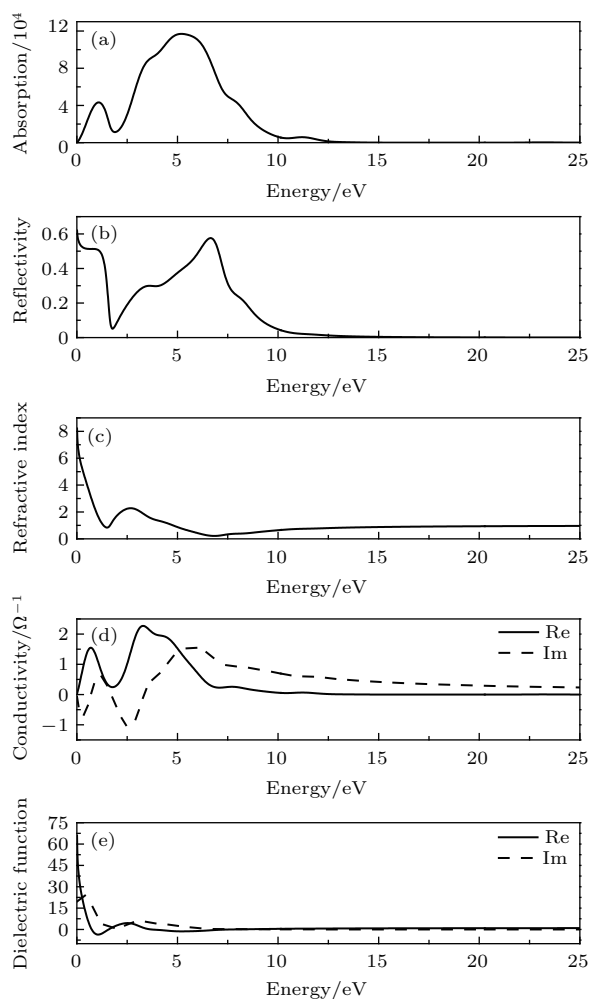


图 10 B 掺杂石墨烯基本光学与电学性质 (掺杂浓度为 4%) (a) 吸收谱; (b) 反射谱; (c) 折射率; (d) 电导率; (e) 介电函数

Fig. 10. Basic optical and electronic properties of B-doped grapheme (doping concentration 4%): (a) Absorption spectrum; (b) reflection spectrum; (c) refractive index; (d) conductivity; (e) dielectric function.

图 11 为 B 掺杂石墨烯的基本光学与电学性质图 (B 掺杂浓度为 8%)。从图 11 (a) 可以看出: 吸收谱有一个峰值, 对应能量为 5 eV, 且相对于本征石墨烯, 掺杂浓度为 8% 的 B 掺杂石墨烯其吸收谱峰值明显有所减小; 与本征石墨烯和 N 掺杂石墨烯的吸收谱相比, 对于当吸收率趋于零且保持不变时所对应的能量值, B 掺杂石墨烯是最小的; 同时可以看出, B 掺杂浓度分别为 4% 和 8% 时, 其吸收谱的变化基本一致, 且有效谱宽也大体一样。从图 11 (b) 可以看出: 与本征石墨烯和 N 掺杂石墨烯相比, 随着能量的增大, 反射率保持不变时所对应的能量减小; 同时与掺杂浓度为 4% 的 B 掺杂石墨烯相比, 反射谱峰值也有所变小。从图 11 (c) 可以看出: 随着 B 掺杂浓度的增加, 当 B 掺杂浓度为 8%

时, 折射率峰值明显变小; 与本征石墨烯和 N 掺杂石墨烯相比, 随着能量的增大, 对于当折射率保持不变时所对应的能量值, 掺杂浓度为 8% 的 B 掺杂石墨烯的最小。从图 11 (d) 可以看出: 电导率实部始终大于零, 虚部既有大于零的部分, 也有小于零的部分; 随着 B 掺杂浓度的增加, 电导率的变化不大; 与本征石墨烯和 N 掺杂石墨烯相比, 随着能量的增大, 掺杂浓度为 8% 的 B 掺杂石墨烯的电导率实部和虚部趋于稳定值且保持不变时所对应的能量值是最小的。从图 11 (e) 可以看出: 随着 B 掺杂浓度的增加, 当 B 掺杂浓度为 8% 时, 介电函数峰值明显减小; 随着能量的增大, 当能量大于 15 eV 之后, 介电函数实部大于零, 虚部几乎为零, 且都保持不变。

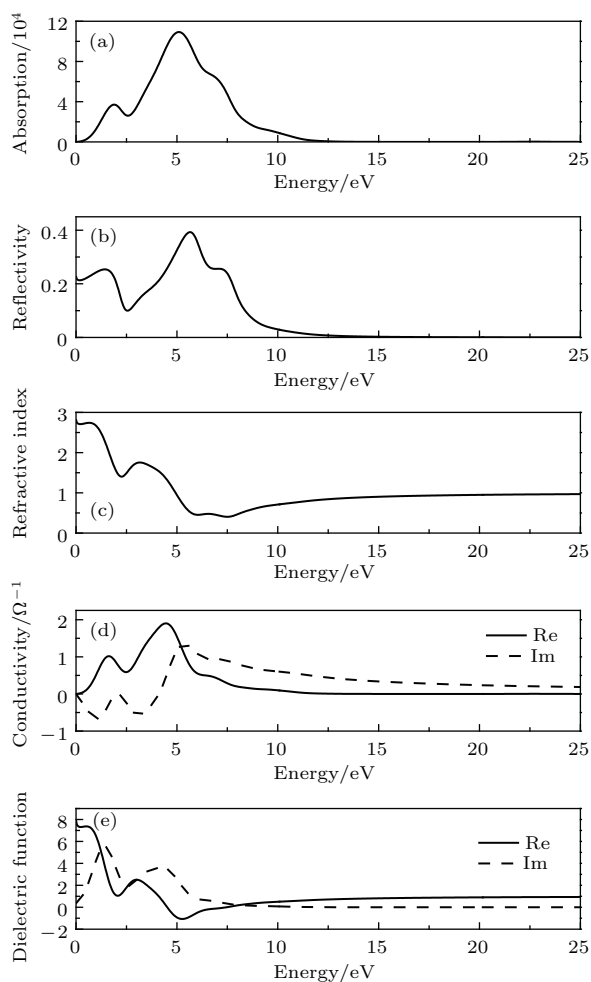


图 11 B 掺杂石墨烯基本光学与电学性质 (掺杂浓度为 8%) (a) 吸收谱; (b) 反射谱; (c) 折射率; (d) 电导率; (e) 介电函数

Fig. 11. Basic optical and electronic properties of B-doped grapheme (doping concentration 8%): (a) Absorption spectrum; (b) reflection spectrum; (c) refractive index; (d) conductivity; (e) dielectric function.

5 结 论

本文构建了本征石墨烯、N掺杂石墨烯、B掺杂石墨烯三种模型,对所构建模型进行弛豫,研究其能带结构、电子态密度、光学与电学性质,其中包括吸收谱、反射谱、折射率、电导率和介电函数. 研究结果表明:

1) 本征石墨烯为零带隙半金属材料,零带隙出现在倒空间的 K 点,狄拉克点在费米能级面上,并且其费米能级附近的电子态是由C-2p轨道形成;当入射波能量大于一定值后,本征石墨烯的光学与电学性质均保持不变;

2) N/B掺杂可以引起石墨烯能带和费米能级的改变,且可使狄拉克锥消失,进而打开带隙,同等N/B掺杂浓度下,N掺杂比B掺杂对石墨烯能隙的打开更有效;

3) 从N/B掺杂石墨烯的态密度图可以看出,N/B掺杂石墨烯费米能级附近的电子态主要是由C-2p和N-2p/B-2p轨道杂化形成;N/B掺杂可以引起石墨烯光学和电学性质的变化,且对吸收谱、反射谱、折射率、介电函数影响较大,而对电导率影响较小;经过N/B掺杂后的石墨烯,随着能量增大,其光学与电学性质开始保持不变时所对应的能量值相比于本征石墨烯都有所减小,B掺杂石墨烯的最小.

综上所述,N/B掺杂可以改变石墨烯的费米能级、光学与电学性质,并可有效打开石墨烯带隙. 此研究结果可为今后石墨烯在光电子器件的应用提供理论依据.

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] Andrei K G, Konstantin S N 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [3] Wang H, Nezich D, Kong J, Palacios T 2009 *IEEE Electron Dev. Lett.* **30** 547
- [4] Jin Q, Dong H M, Han K, Wang X F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 237801 (in Chinese) [金芹, 董海明, 韩奎, 王雪峰 2015 物理学报 **64** 237801]
- [5] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S 2012 *Nat. Photon.* **6** 749
- [6] Dragoman M, Neculoiu D, Dragoman D, Deligeorgis G, Konstantinidis G, Cismaru A, Coccetti F, Plana R 2010 *IEEE Microw. Mag.* **11** 81
- [7] Wang X F, Chakraborty T 2007 *Phys. Rev. B* **75** 033408
- [8] Feng W, Zhang R, Cao J C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 229501 (in Chinese) [冯伟, 张戎, 曹俊诚 2015 物理学报 **64** 229501]
- [9] Wang Y, Shao Y Y, Matson D W, Li J H, Lin Y H 2010 *Acs Nano* **4** 1790
- [10] Chang H X, Wu H K 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1984
- [11] Long M S, Liu E F, Wang P, Gao A Y, Xia H, Luo W, Wang B G, Zeng J W, Fu Y J, Xu K, Zhou W, Lü Y Y, Yao S H, Lu M H, Chen Y F, Ni Z H, You Y M, Zhang X A, Qin S Q, Shi Y, Hu W D, Xing D Y, Miao F 2016 *Nano Lett.* **16** 2254
- [12] Miao J S, Hu W D, Guo N, Lu Z Y, Liu X Q, Liao L, Chen P P, Jiang T, Wu S W, Ho J C, Wang L, Chen X H, Lu W 2015 *Small* **11** 936
- [13] Wang H B, Zhang C J, Liu Z H, Wang L, Han P X, Xu H X, Zhang K J, Dong S M, Yao J H, Cui G L 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 5430
- [14] Zhou X, Chen J, Gu L, Miao L 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 026102
- [15] Schwierz F 2013 *Proc. IEEE* **101** 1567
- [16] Rana F 2008 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **7** 91
- [17] Gui G, Li J, Zhong J X 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075435
- [18] Hwang E H, Sarma S D, Otsuji T 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205418
- [19] Ryzhii V 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 923
- [20] Ristein J 2006 *Science* **313** 1057
- [21] Oostinga J B, Heersche H B, Liu X L, Morpurgo A F, Vandersypen L M K 2008 *Nat. Mater.* **7** 151
- [22] Cordero N A, Alonso J A 2007 *Nanotechnology* **18** 485705
- [23] Tsetseris L, Pantelides S T 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155446
- [24] Oh J S, Kim K N, Yeom G Y 2014 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14** 1120
- [25] Cai P, Wang H P, Yu G 2016 *Prog. Phys.* **36** 121 (in Chinese) [蔡乐, 王华平, 于贵 2016 物理学进展 **36** 121]
- [26] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235440
- [27] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P B, Katsnelson M I, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
- [28] Pinto H, Markevich A 2014 *Beilstein J. Nanotechnol.* **5** 1842
- [29] Dong X C, Fu D L, Fang W J, Shi Y M, Chen P, Li L J 2009 *Small* **5** 1422
- [30] Liu H T, Liu Y Q, Zhu D B 2011 *Mater. Chem.* **21** 3335
- [31] Goharshadi E K, Mahdizadeh S J 2015 *J. Mol. Graph. Model.* **62** 74
- [32] Rybin M, Pereyaslvtsev A, Vasilieva T, Myasnikov V, Sokolov I, Pavlova A, Obraztsova E, Khomich A, Ralchenko V, Obraztsova E 2016 *Carbon* **96** 196
- [33] Panchakarla L S, Subrahmanyam K S, Saha S K, Govindaraj A, Krishnamurthy H R, Waghmare U V, Rao C N R 2009 *Adv. Mater.* **21** 4726
- [34] Niu L Y, Li Z P, Hong W, Sun J F, Wang Z F, Ma L M, Wang J Q, Yang S R 2013 *Electrochim. Acta* **108** 666

- [35] Sheng Z H, Gao H L, Bao W J, Wang F B, Xia X H 2012 *Mater. Chem.* **22** 390
- [36] Lin Y C, Lin C Y, Chiu P W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 133110
- [37] Wang X R, Li X, Zhang L, Yoon Y, Weber P K, Wang H L, Guo J, Dai H J 2009 *Science* **324** 768
- [38] Castro N A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [39] Yin W H, Han Q, Yang X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 248502 (in Chinese) [尹伟红, 韩琴, 杨晓红 2012 物理学报 **61** 248502]
- [40] Mariani E, Glazman L I, Kamenev A, Oppen F 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165402
- [41] Gmitra M, Konschuh S, Ertler C, Ambrosch D C, Fabian J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 235431
- [42] Pinto H, Markevich A 2014 *Beilstein J. Nanotechnol.* **5** 1842
- [43] Zhao C J 2011 *M. S. Thesis* (Xian: Xidian University) (in Chinese) [赵朝军 2011 硕士学位论文 (西安: 西安电子科技大学)]
- [44] Wei D C, Liu Y Q, Wang Y, Zhang H L, Huang L P, Yu G 2009 *Nano Lett.* **9** 1752
- [45] Du S J 2012 *M. S. Thesis* (Chongqing: Chongqing University) (in Chinese) [杜声玖 2012 硕士学位论文 (重庆: 重庆大学)]
- [46] Ehrenreich H, Cohen M H 1959 *Phys. Rev.* **115** 786
- [47] Toll J S 1956 *Phys. Rev.* **104** 1760
- [48] Fox A M 2001 *Optical Properties of Solids* 3 (Oxford: Oxford University Press) pp9–92
- [49] Katsnelson M 2007 *Mater. Today* **10** 20

Optical and electronic properties of N/B doped graphene*

Yu Zhong Dang Zhong[†] Ke Xi-Zheng Cui Zhen

(School of Automation and Information Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(Received 12 July 2016; revised manuscript received 23 August 2016)

Abstract

Since its discovery in 2004, the graphene has attracted great attention because of its unique chemical bonding structure, which has excellent chemical, thermal, mechanical, electrical and optical properties. Due to the graphene being a zero band gap material, it has a limited development in the field of nano electronics. Therefore, in order to broaden its application scope, it is very important to carry out a study on opening the band gap of graphene. In this paper, we construct three models, i.e., the intrinsic graphene model, the N-doped graphene model, and the B-doped graphene model. We study the energy band structures and the electronic densities of states for the intrinsic graphene and the N/B doped graphenes with different doping concentrations. Furthermore, we study their optical and electronic properties including the absorption spectra, the reflection spectra, the refractive indexes, the conductivities, and the dielectric functions. The results are as follows. 1) The electronic states in the vicinity of the Fermi level for the intrinsic graphene are mainly generated by the C-2p orbits, while the electronic states in the vicinity of the Fermi level for the N/B doped graphenes are mainly generated through the hybridization between C-2p and N-2p/B-2p orbits. N doped graphene is of n-type doping, while B doped graphene is of p-type doping. 2) Compared with that of the intrinsic graphene, the Fermi level of N doped graphene moves up 5 eV. In the meantime, the band gap is opened, and the Dirac cone disappears. On the contrary, the Fermi level of B doped graphene moves down 3 eV compared with that of the intrinsic graphene. However, like the N doping, the band gap is also opened, and the Dirac cone disappears. Furthermore, the N doping is more effective than the B doping in opening the energy gap of the graphene for the same N/B doping concentration. 3) The N/B doping can cause the optical and electronic properties of the graphene to change, and exert great influences on the absorption spectrum, reflection spectrum, the refractive index, and the dielectric function, however it has little influence on the conductivity. When the energy of the incident wave is larger than a certain value, the optical and electrical properties of the intrinsic graphene remain unchanged. Besides, for the above case, the corresponding energies for the N/B doped graphenes are smaller than that for the intrinsic graphene. In addition, the energy for the B doped graphene is smallest. The conclusions of this paper can provide a theoretical basis for the application of graphene in optoelectronic devices.

Keywords: graphene, N/B doped, optical and electronic properties

PACS: 81.05.ue, 31.10.+z, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.65.248103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61377080, 60977054).

† Corresponding author. E-mail: dangzhongyue@163.com