

外加横向电场作用下石墨烯纳米带电子结构的密度泛函紧束缚计算

崔洋 李静 张林

Electronic structure of graphene nanoribbons under external electric field by density functional tight binding

Cui Yang Li Jing Zhang Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 053101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201619

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201619>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯纳米带的制备与电学特性调控

Fabrication and electrical engineering of graphene nanoribbons

物理学报. 2017, 66(21): 218103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.218103>

镍层间掺杂多层石墨烯的电子结构及光吸收特性研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of nickel-doped multilayer graphene

物理学报. 2019, 68(18): 187301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190523>

外电场作用下MoS₂的分子结构和电子光谱

Molecular structure and electronic spectrum of MoS₂ under external electric field

物理学报. 2019, 68(17): 173101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190781>

基于密度泛函理论的外电场下盐交联聚乙烯分子的结构及其特性

Molecular structure and properties of salt cross-linked polyethylene under external electric field based on density functional theory

物理学报. 2018, 67(18): 183101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180808>

基于密度泛函理论的外电场下C₅F₁₀O的结构及其激发特性

Structure and excitation characteristics of C₅F₁₀O under external electric field based on density functional theory

物理学报. 2020, 69(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191455>

类石墨烯锗烯研究进展

Recent progress of graphene-like germanene

物理学报. 2017, 66(21): 216802 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216802>

外加横向电场作用下石墨烯纳米带电子结构的密度泛函紧束缚计算*

崔洋¹⁾ 李静¹⁾ 张林^{1)2)3)†}

1) (东北大学, 材料各向异性与结构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

2) (东北大学, 轧钢国家重点实验室, 沈阳 110819)

3) (东北大学材料科学与工程学院, 沈阳 110819)

(2020年9月29日收到; 2020年10月25日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的紧束缚方法计算研究了外加横向电场对边缘未加氢/加氢钝化的扶手椅型石墨烯纳米带的电子结构及电子布居数的影响. 计算结果表明, 石墨烯纳米带的能隙变化受其宽带影响. 当施加沿其宽度方向的横向外加电场时, 纳米带的能带结构及态密度都会产生较大的变化. 对于具有半导体性的边缘未加氢纳米带, 随着所施加电场强度的增加, 会发生半导体-金属的转变. 同时, 电场也会对能级分布产生显著影响. 外加电场导致纳米带内原子上电子布居数分布失去对称性, 电场强度越大, 其布居数不对称性越明显. 边缘加氢钝化可以显著改变纳米带内原子上的布居数分布.

关键词: 石墨烯, 纳米带, 电子结构, 外电场

PACS: 31.10.+z, 31.15.ae, 31.15.E-, 36.20.Kd

DOI: 10.7498/aps.70.20201619

1 引言

近年来电子信息技术的快速发展给人们的生活带来了巨大便利, 其所用器件也越来越趋于微小化. 但由于工艺及材料本身的制约, 基于硅材料制作的器件随着尺寸的进一步减小, 会出现明显的短沟道效应和介质隧穿效应等, 从而影响这些器件的正常工作. 为了克服这一发展瓶颈, 迫切需要寻找新的可替代硅的器件用材料. 碳具有与硅相同的外层价电子结构, 自2004年由Novoselov等^[1]制备出以 sp^2 杂化方式形成的具有蜂窝状平面结构的二维石墨烯后, 作为目前世界上最强、最坚硬和最薄的物质, 石墨烯以其优异的电子^[2,3]、机械性能^[4]受到了研究者和产业界的广泛关注. 作为逻辑电路

中硅的潜在替代材料, 石墨烯的电子迁移率可达到 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 这一数值约为硅中电子迁移率的140倍^[5,6]. 但是, 石墨烯并不是真正的半导体, 它在自然状态下不存在带隙. 如何打开与调控石墨烯基材料的带隙就成为制造超微型晶体管, 以用来生产未来超级计算机需要迫切解决的关键问题.

当石墨烯沿某一平面方向的宽度减小到几十纳米到几纳米时, 由于量子限域效应和边界效应, 这些石墨烯纳米带 (graphene nanoribbons, GNRs) 将出现电子能量禁带^[7]. 石墨烯纳米带模型的提出可上溯到1996年由Fujita等^[8]通过紧束缚方法计算得出的具有不同边界的纳米带. 随后的理论计算表明^[9-12], 不同边缘构型的纳米带具有不同的电子结构及性质. 其中锯齿型石墨烯纳米带 (zigzag graphene nanoribbons, ZGNRs) 在费米面附近存在

* 国家自然科学基金 (批准号: 51671051) 和国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0701304) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn

局域化边界态, 表现为金属性; 而扶手椅型石墨烯纳米带 (armchair graphene nanoribbons, AGNRs) 的性质随宽度变化发生周期性改变. 自 2010 年 Cai 等^[13] 首次用有机分子自组装方法合成原子级的纳米带以来, 各种宽度的纳米带相继被制备出来^[14–21], 能带结构也得到了研究. 有机分子自组装方法是用热蒸发的方式将设计好的含有卤族元素的前驱体分子蒸发到保持在低温的单晶金属基底上, 如 Au 单晶等, 在金属基底的催化作用下, 前驱体脱去卤族元素, 形成自由基, 分子通过自由基之间 C—C 键聚合形成分子链. 然后将样品加热到更高的温度, 分子链内部发生环化脱氢反应形成 GNR. 由于 GNR 的结构完全取决于前驱体分子构型, 因此这种方法得到结构精确可控的 GNR, 从而可以调控 GNR 的电学特性. Zhang 等^[14] 选取 (1, 4, 5, 8-四溴萘) 作为前驱体分子, 分别在 370 和 470 K 经过脱卤和脱氢环化反应制备出 $N = 5$ (N 表示沿纳米带宽度方向上的碳原子层数) 的 AGNR, 并测出其带隙为 2.8 eV. 这一结果与之后 Kimouche 等^[15] 通过实验得到的长度为 5 nm 的 $N = 5$ 的 AGNR 的带隙有较大差异, 差异可能来自于纳米带长度或其他因素的影响. Talirz 等^[18] 将前驱体分子 (二溴-邻三联苯) 加热蒸发沉积到金属基底 Au(111) 上, 在 150 °C 发生了脱溴反应, 在 250 °C, 分子在表面扩散, 并在自由基位置结合, 形成分子链, 进一步加热到 350 °C 时, 分子链内发生了脱氢环化形成 $N = 9$ 的 AGNR, 并测出其带隙为 1.4 eV. 实验时基底和探针的极化作用会对测得的带隙值有影响.

当把分子放置于强外电场时, 这些分子将会产生一些新的物理化学现象, 如化学键碎裂、新激发态产生、新自由基出现以及斯塔克效应等^[22–29], 从而对分子的结构、能隙及光谱等产生影响. 在对石墨烯纳米带的电子结构进行调控方面, 可以通过引入外加电场的方法来破坏纳米带的结构对称性, 进而影响其电子结构. Son 等^[30] 采用在平面内施加沿锯齿型纳米带宽度方向的横向电场, 使纳米带两边界面的静电势不同, 破坏两端自旋态的能量简并, 导致一种自旋态出现在费米能级处, 而另一种自旋态不在费米能级处, 使纳米带呈半金属性. Chang 等^[31,32] 通过紧束缚方法计算发现, 外加电场对扶手椅型纳米带的色散关系、能隙及态密度等有显著的影响, 并且还会引起半导体-金属转变. 但外加

电场对纳米带内电子分布的影响以及电场强度值对纳米带带隙变化的影响, 特别是对未加氢钝化的纳米带现象尚不多见于相关研究.

本文采用基于密度泛函理论的紧束缚方法 (density functional tight binding, DFTB), 对不同均匀电场强度下, 不同边缘构型的扶手椅型石墨烯纳米带进行计算, 探究电场对纳米带电子结构的影响并对其电子布居数的变化进行分析. 这里的计算对象选取为扶手椅型石墨烯纳米带, 是因为这种纳米带表现出明显的半导体性质, 并且它的性质明显受到纳米带宽度的影响. 在通过物理方法或化学方法制备的纳米带边缘往往都具有悬挂键, 这会使得结构不稳定, 为了稳定结构, 通常对其边缘进行一定的处理, 其中最常用的便是对纳米带边缘加氢原子, 所以本文对纳米带分别考虑不施加边缘钝化和施加边缘钝化两个情况. 相较于第一原理和经典分子动力学计算, 基于量子力学原理的紧束缚方法所计算体系内的原子数远多于第一原理计算, 同时还可以给出分子动力学计算所很难给出的电子结构信息, 现在针对典型半导体材料, 已有较多 DFTB 的计算研究^[33–37].

2 计算方法与模型

本文采用基于密度泛函理论的紧束缚方法, 所使用的计算程序为德国布来梅大学开发的 DFTB+ 软件^[38]. SCC-DFTB (self-consistent-charge density functional tight binding, SCC-DFTB) 方法中体系的总能量由下式给出^[39,40]:

$$E_{\text{sc}} = \sum_i n_i \langle \phi_i | \mathbf{H}^0 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha\beta} + E_{\text{rep}}, \quad (1)$$

其中, n_i 为分子轨道 ϕ_i 的占据数, \mathbf{H}^0 为 Kohn-Sham 运算符, Δq_α 为第 α 个原子的由 Mulliken 电子布居数 q_α 和中性自由原子的价电子数 q_α^0 ($\Delta q_\alpha = q_\alpha - q_\alpha^0$) 计算得到的 Mulliken 电荷差^[41], E_{rep} 是二体排斥势. $\gamma_{\alpha\beta}$ 函数定义为

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{r_{\alpha\beta}} - S_{\alpha\beta}, \quad (2)$$

这里 $r_{\alpha\beta}$ 为两个原子间的距离, $S_{\alpha\beta}$ 为原子核间的短程修正项.

在施加外电场后, 能量表达式变为^[42]

$$E_{\text{scf}} = \sum_i n_i \langle \phi_i | \mathbf{H}^0 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha\beta} + E_{\text{rep}} - \sum_\alpha \Delta q_\alpha \sum_{j=1}^3 D_j x_A(j), \quad (3)$$

其中 D_j 表示电场的笛卡尔分量, $x_A(j)$ 表示原子 A 的笛卡尔坐标.

纳米带的初始结构模型如图 1 所示, 计算时考虑不加氢 (图 1(a)) 和加氢 (图 1(b)) 两种情况. 图中, N 表示沿纳米带宽度方向上碳原子层数, E 为所施加横向电场方向, 方框内为沿纳米带长度方向上一个最小的结构单元. 图 1(b) 中纳米带边缘的黑色圆圈表示所加的氢原子. 将纳米带的宽度设为 W , 则 W 与 N 的关系如下:

$$W = \frac{N-1}{2} \sqrt{3}a, \quad (4)$$

式中 a 为石墨烯中的碳-碳键的键长, 等于 1.42 Å.

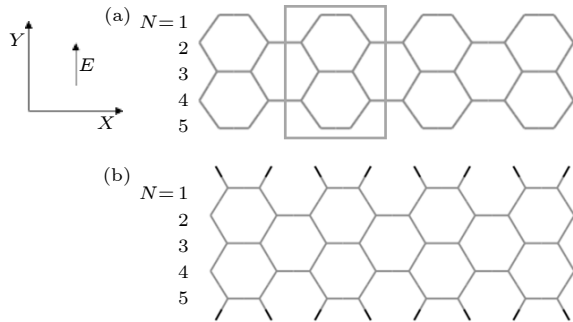


图 1 (a) $N = 5$ 的未加氢钝化的纳米带; (b) $N = 5$ 的氢钝化的纳米带
Fig. 1. (a) Un-hydrogenated nanoribbons with $N = 5$; (b) hydrogenated nanoribbons with $N = 5$.

首先进行 SCC 结构优化, 设定两个经 SCC 过程后的电荷差阈值为 1.0×10^{-5} , 当小于该阈值时停止计算, 随后对经结构优化后的各纳米带在施加电场后再进行自洽电荷计算.

在计算能带结构和态密度时, 沿布里渊区的高对称线指定了 K 点分别为 $\Gamma(0,0,0)$ 和 $X(0.5,0,0)$, 并在这两个点之间的连线选择了 26 个采样点.

3 结果与分析

对于本文构建的 $N = 4-17$ 的纯纳米带 (边缘未氢化) 及边缘氢钝化的扶手椅型石墨烯纳米带, 在 Γ 点处的能隙变化如图 2 所示. 石墨烯纳米带由于沿某一方向具有一定的宽度, 导致其具有

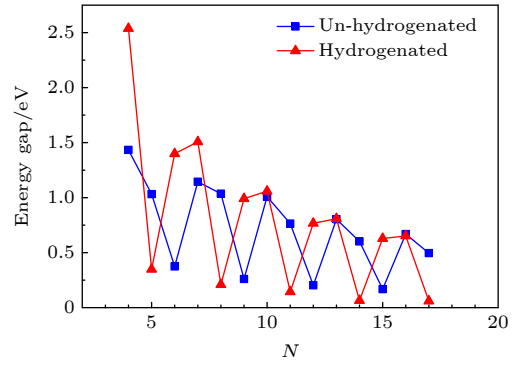


图 2 不同宽度的氢化/未氢化的扶手椅型石墨烯纳米带在 Γ 点处的能隙
Fig. 2. Energy gap of hydrogenated/un-hydrogenated armchair graphene nanoribbons with different widths.

量子限域效应, 即将电子限制在纳米带的长轴方向, 这不同于电子可在二维平面内自由移动的大尺度石墨烯. 同时, 纯纳米带和边缘氢钝化的纳米带具有不同的边缘态, 在结构优化后, 其边缘处的碳-碳键长会发生变化, 纯纳米带由于边缘悬挂键的存在, 其边缘碳-碳键长缩短至 1.24 Å, 处于碳-碳双键与碳-碳三键之间; 对于边缘氢钝化的纳米带, 其边缘碳-碳键长达到 1.37 Å, 介于碳-碳单键与碳-碳双键之间, 纳米带不同的边缘态也会对其的电子结构造成影响, 从而影响能隙. 这样纳米带受到量子限域效应和边缘态的共同影响从而具有比较复杂的电子结构. 对于纯纳米带, $N = 4$ 的纳米带的能隙最大, 随着纳米带宽度的增加, 能隙值呈振荡变化, 其中 $N = 6, 9, 12, 15$ 的纳米带较 $N = 4$ 时包含相邻层数纳米带具有较低的能隙值, 且随着层数的增加, 能隙值逐渐减少. 在这些纳米带中, 包含层数每三个相邻的石墨烯纳米带可归为一组. 在这些边缘无氢钝化的纳米带中, 体系的能隙值 E_{gap} 呈现出 $E_{\text{gap}3n+1} > E_{\text{gap}3n+2} > E_{\text{gap}3n}$ ($n = 1-5$), 这里 $E_{\text{gap}3n}$ 与 $E_{\text{gap}3n+1}$ 和 $E_{\text{gap}3n+2}$ 相比要小得多, 只有 0.2—0.5 eV, 且随着层数的增加能隙值缓慢减小. 当这些纳米带的边缘加氢钝化后, $N = 4$ 的纳米带能隙值变得很大, 边缘氢钝化纳米带的能隙值变化也以三个相邻纳米带为一组, 呈振荡变化. 其中, $E_{\text{gap}3n+1} > E_{\text{gap}3n} > E_{\text{gap}3n+2}$, $E_{\text{gap}3n+2}$ 的能隙值很小, 在纳米带宽度达到 14 层之后趋于 0, 即随着纳米带宽度的继续增大, 扶手椅型石墨烯纳米带的电子结构将趋近于石墨烯. 在下面电子结构的计算中, 选取表现出半导体性的 $N = 5$ 纯纳米带和表现出金属性的 $N = 5$ 边缘加

氢钝化的纳米带, 对这两个纳米带分别施加电场强度为 0—6 V/nm、沿纳米带宽度方向的横向电场。

图 3 给出了 $N = 5$ 的未加氢纳米带带隙随电场强度的变化. 如图中所示, 带隙整体上呈现出随电场强度的增加先减小后不变的趋势, 在电场强度为 0—2 eV 时, 带隙随电场强度增加而减小得较慢; 随后带隙减小较快, 直到电场强度为 5 V/nm 时; 当电场强度大于 5 V/nm 时带隙几乎为 0. 这里采用 DFTB 方法计算得到的 $N = 5$ 纳米带的带隙为 1.1 eV, 这个值小于实验值, 但可确定纳米带具有半导体性, 这与实验测量结果一致. 这种差异是因为作为半经验的 DFTB 计算并不是薛定谔方程的精确解, 计算结果与实验值会存在一定差异, 但

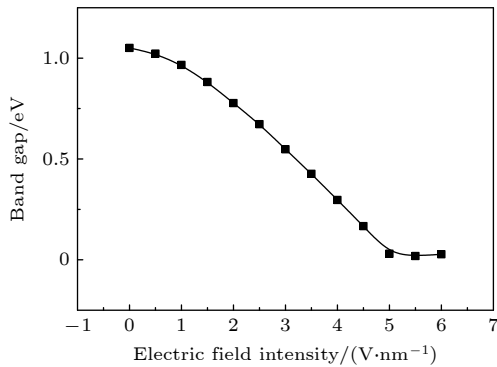


图 3 $N = 5$ 的未加氢钝化的纳米带的带隙随电场强度的变化

Fig. 3. Band gap of un-hydrogenated nanoribbons with $N = 5$ under different electric field intensity.

在定性预测材料性质上, DFTB 计算仍可以提供足够的准确度, 如存在电场强度的阈值, 即当所施加电场强度高于此阈值时, 带隙为零 [43].

图 4 和图 5 给出了 $N = 5$ 的未加氢纳米带及边缘加氢钝化的纳米带在电场强度分别为 0, 3, 5 V/nm 时, 费米能级 (E_F) 附近的能带结构及态密度 (-4—4 eV 的能量区间). 电场强度为 0 对应没有施加电场的情况. 在这两个图的能带图中, 可以区分出导带和价带两部分, 这样导带最低点与价带最高点能量之差即为其带隙. 在纳米带中, 碳的 2s 轨道与 2p_x 和 2p_y 轨道相互作用, 形成三个 sp² 杂化轨道, 三个 sp² 轨道相互作用形成三个 σ 键, 这是一种很强的共价键, σ 键将电子定域在连接两个碳原子的平面内. 由 2p_z 电子形成的 π 键, 其成键电子云与碳原子平面垂直, 这种 π 电子与原子核间的相互作用较弱, 易受外界因素的影响. 在能带计算中, σ 电子相对于 π 电子, 分布在低能量区域, 费米能级附近的电子态由 π 电子贡献.

如图 4 所示, 不加电场时 $N = 5$ 的纯纳米带能带结构表现出间接带隙半导体的特点, 带隙为 1.08 eV, 在加电场后其能带结构与不加电场时相比, π 电子受到电场的影响, 其所在能级发生明显改变, 使得费米能级附近能带线的位置发生移动. 由图 4(b) 可见, 当电场强度为 3 V/nm 时, 价带顶部能带线上移, 使得带隙值有所减小, 带隙值减少到 0.6 eV. 随着电场强度增加到 5 V/nm 时, 原价带

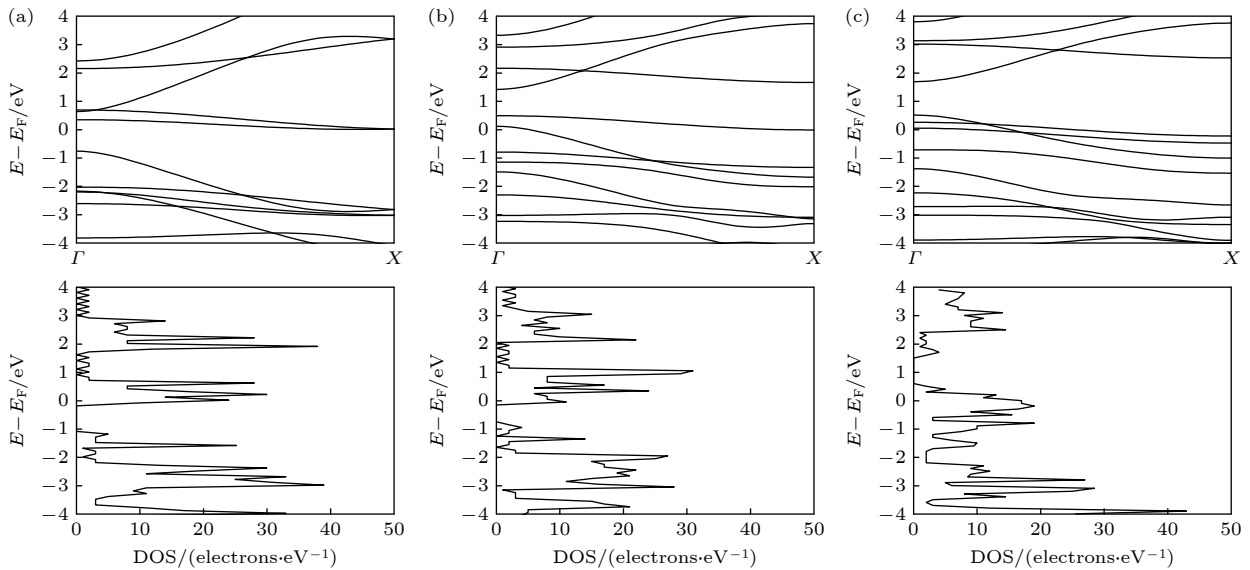


图 4 不同电场强度时 $N = 5$ 的未加氢钝化的纳米带的能带结构及态密度 (a) $E = 0$ V/nm; (b) $E = 3$ V/nm; (c) $E = 5$ V/nm

Fig. 4. Band structure and density of states of un-hydrogenated nanoribbons with $N = 5$ under the external electric field: (a) $E = 0$ V/nm; (b) $E = 3$ V/nm; (c) $E = 5$ V/nm.

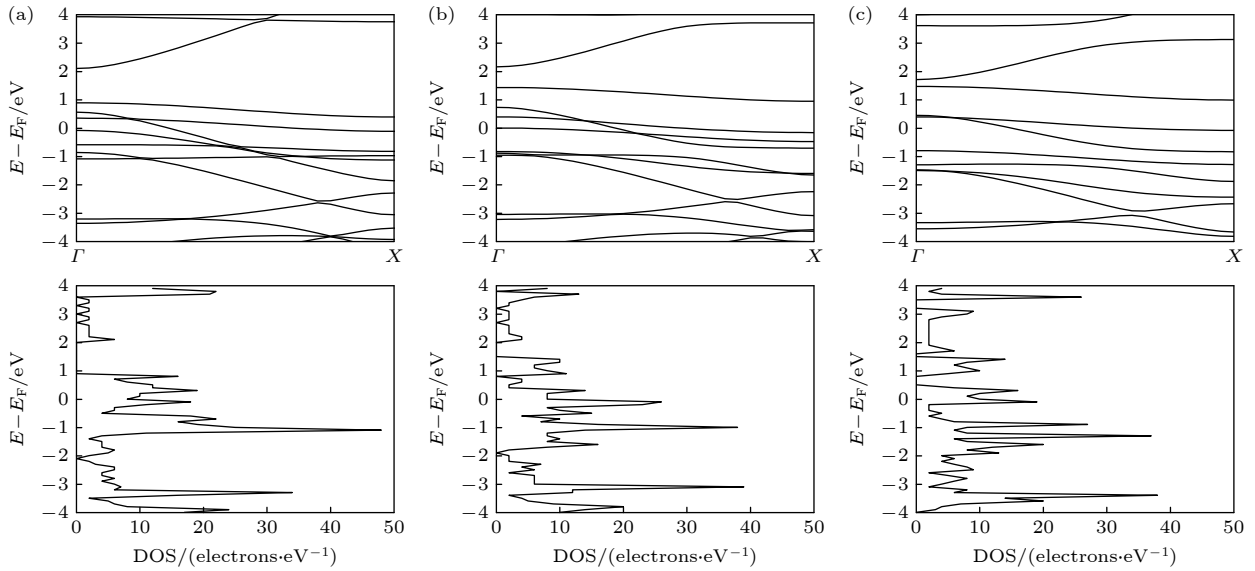


图 5 不同电场强度时 $N = 5$ 的氢钝化的纳米带的能带结构及态密度 (a) $E = 0$ V/nm; (b) $E = 3$ V/nm; (c) $E = 5$ V/nm
 Fig. 5. Band structure and density of states of hydrogenated nanoribbons with $N = 5$ under the external electric field: (a) $E = 0$ V/nm; (b) $E = 3$ V/nm; (c) $E = 5$ V/nm.

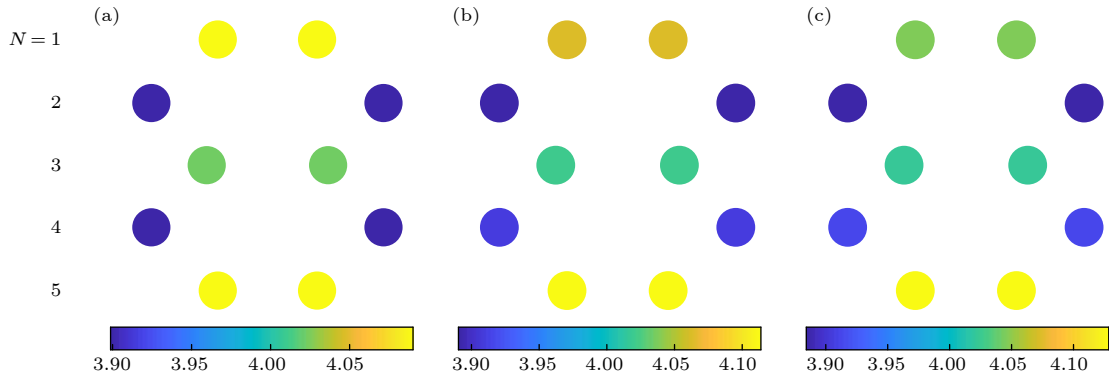


图 6 不同电场强度下 $N = 5$ 的未加氢钝化的纳米带的电子布居数 (a) $E = 0$ V/nm; (b) $E = 3$ V/nm; (c) $E = 5$ V/nm
 Fig. 6. The electron population of un-hydrogenated nanoribbon with $N = 5$ under the external electric field: (a) $E = 0$ V/nm; (b) $E = 3$ V/nm; (c) $E = 5$ V/nm.

部分的能带线穿过费米能级, 能带结构表现为金属性, 纳米带发生半导体-金属转变. 由态密度图同样可以看出, 在不加电场及电场强度为 3 V/nm 时, 纳米带在费米能级附近的态密度为零, 表现出半导体性. 但当电场强度为 5 V/nm 时, 费米能级附近同样被电子能级填充, 能隙消失, 表现出金属性. 并且态密度峰的位置及大小同样会随电场强度的不同发生变化.

对于 $N = 5$ 的边缘氢钝化的纳米带, 当不加电场时, 由于氢原子的存在, 边缘处碳原子和氢原子形成 C—H 键, 纳米带的边缘态发生改变, 从而影响纳米带的电子结构, 使得价带部分能带线上移穿过费米能级, 纳米带表现出金属性. 在加电场后, 随着电场强度的增加, 能带线有所变化, 但始终

表现出金属性. 相应地在态密度图中, 费米能级始终被电子能级所填充.

对晶体中 Mulliken 电子布居数的分析有助于了解晶体结构的稳定性, 同时通过对各晶体内各原子上电子布居数的变化, 可以定性反映原子间的电荷转移情况. 图 6 和图 7 分别显示了包含 5 个原子层的未加氢纳米带及边缘氢钝化的纳米带一个结构单元内各原子上的电子布居数, 图中用不同颜色的小球表示各原子所具有的布居数. 计算中由于仅考虑 C 原子的 2s 和 2p 价电子, 故中性 C 原子的电子布居数为 4.0. 如图 6(a) 所示, 未施加电场时, 布居数呈现出完全对称的分布, 其中第二层原子和第四层原子的布居数最小, 为 3.92, 处于失去电子的状态, 从该两层原子向中心和两边, 布居数逐渐

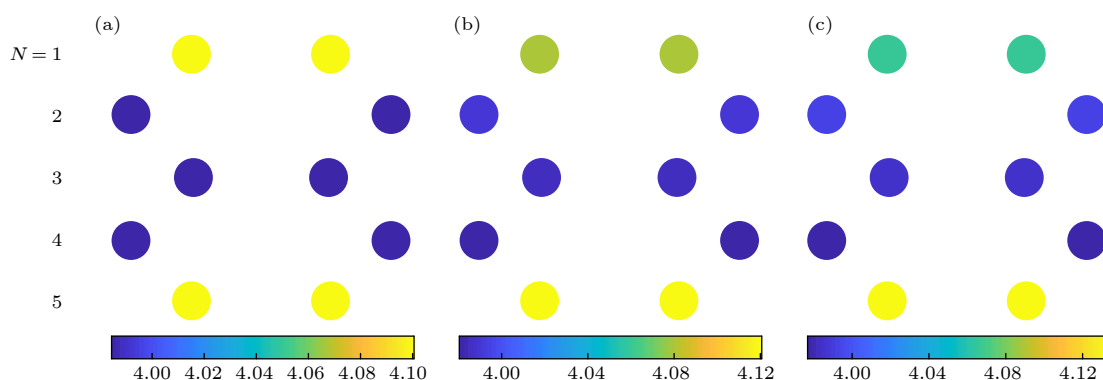


图 7 不同电场强度下 $N = 5$ 的氢钝化的纳米带的电子布居数 (a) $E = 0$ V/nm; (b) $E = 3$ V/nm; (c) $E = 5$ V/nm

Fig. 7. The electron population of hydrogenated nanoribbon with $N = 5$ under the external electric field: (a) $E = 0$ V/nm; (b) $E = 3$ V/nm; (c) $E = 5$ V/nm.

增大, 中心原子的布居数约为 4.01, 边界处布居数最大, 约为 4.07. 施加电场后, 由于沿 Y 轴正方向电场的存在, 各层原子上的布居数分布不再对称, 第三层碳原子的布居数基本不发生变化, 约为 4, 处于稳定状态; 同时第一二层的电子向第四五层迁移. 随着电场强度的增大, 布居数分布不对称的现象越发明显, 最大和最小布居数之差也随之增大.

对于纳米带加氢钝化后的情况, 由图 7 可见, 各层内原子电子布居数的分布较未加氢情况明显变得均匀, 电子的得失主要发生在位于纳米带边缘区域的原子, 这时由于边缘所加的氢原子会向碳原子提供电子, 这样会导致纳米带中碳原子的布居数大于未加氢纳米带中碳原子上的布居数. 如图 7(a) 所示, 无电场时, 纳米带各原子层内电子的布居数表现出完全对称的现象. 这时, 处于最外边缘的原子层内各原子的电子布居数为 4.1, 处于中间层内原子的布居数约为 4.0, 中间层与外边缘层间两层原子的布居数为 3.98, 处于中间的三层原子的布居数很接近. 施加外电场后, 第三层碳原子的布居数基本不发生变化, 电子的得失则发生在边缘区域, 第一层原子的外层电子在电场作用下, 有部分迁移到第二层原子上, 使得第一层原子布居数减小而第二层原子布居数增大; 同样地, 第四层原子布居数减小, 第五层原子布居数增大, 使得第一层原子的布居数小于第五层原子的布居数, 第二层原子的布居数大于第四层原子的布居数. 纳米带内各原子层内原子上的布居数分布不再对称, 并且随着电场强度的增大, 不对称现象也变得越发明显.

对于未加氢钝化的纳米带, 边缘处的碳原子仅与两个相邻碳原子成键而具有悬挂键, 这使得边缘处的碳原子有得到电子以达到稳定结构的趋势, 这

时电子从位于次边缘处的碳原子向边缘处和纳米带中心处的碳原子迁移. 在无电场时, 纳米带各原子上的布居数呈现出边缘高-次边缘低-中间稍高的分布情况. 施加电场后, 电子在电场作用下发生定向移动, 纳米带沿电场方向发生极化, 各原子带电量改变, 键长在电场及周围原子的共同作用下发生改变. 随电场强度的增加, 键长变化幅度增大, 第二层原子和第一、三层原子连接的碳-碳键长缩短; 第四层原子和第三五层原子连接的碳-碳键长拉伸, 在电场强度达到 6 V/nm 时, 键长变化幅度在 0.01 Å. 对于边缘氢钝化的纳米带, 边缘氢原子的存在, 使纳米带的边缘变得稳定, 并显著改变布居数的分布, 键长同样有所变化, 在电场强度达到 6 V/nm 时, 变化幅度为 0.001 Å, 远低于未加氢钝化的纳米带.

由图 8 可以看出, 未加氢纳米带和边缘加氢钝化的纳米带的最大最小布居数之差随电场强度

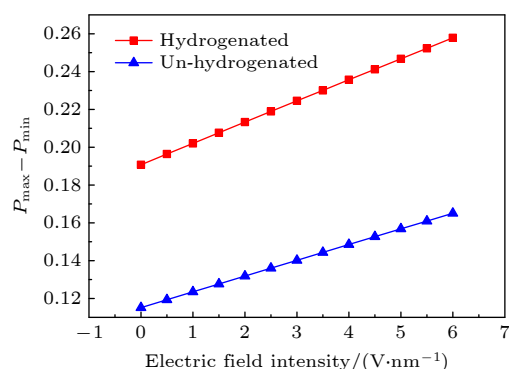


图 8 $N = 5$ 的未加氢钝化/加氢钝化的纳米带最大最小布居数之差随电场强度的变化

Fig. 8. The difference between the maximum and minimum populations of the un-hydrogenated/hydrogenated nanoribbons with $N = 5$ varies with the electric field intensity.

的增大而均匀增大,但未加氢纳米带的布居数之差及其增大幅度均大于边缘加氢钝化的纳米带,说明边缘氢钝化可显著改变纳米带内原子上的布居数分布.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的紧束缚方法计算研究了外加横向电场对未加氢/加氢扶手椅型石墨烯纳米带的电子结构及电子布居数的影响. 计算结果表明,石墨烯纳米带边缘有无氢钝化时,其能隙变化都呈现出三个一组的周期性振荡下降规律,并且随着 N 的增加,其能隙越接近于零. 在电场作用下,纳米带的能带结构及态密度都会产生较大的变化. 对于未加氢具有半导体性的纳米带,随着所施加电场强度的增加,会发生半导体-金属的转变. 同时,电场也会对能级分布产生显著影响,导致态密度的峰高及峰位置发生明显改变. 外加电场导致纳米带内原子上电子布居数分布失去对称性,电场强度越大,其布居数分布的不对称性越明显. 边缘加氢钝化可以显著减少纳米带内的电荷转移.

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] Schwierz F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487
- [3] 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
- [4] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [5] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [6] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [7] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [8] Fujita M, Wakabayashi K, Nakada K, Kusakabe K 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1920
- [9] Huang B, Yan Q M, Li Z Y, Duan W H 2009 *Front. Phys. China* **4** 269
- [10] Wang G 2012 *Chem. Phys. Lett.* **533** 74
- [11] Barone, Verónica, Hod O, Scuseria G E 2006 *Nano Lett.* **6** 2748
- [12] Jaiswal M, Haley Y X L C, Bao Q 2011 *ACS Nano* **5** 888
- [13] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen A P, Saleh M, Feng X, Müllen K, Fasel R 2010 *Nature* **466** 470
- [14] Zhang H, Lin H, Sun K, Chen L, Zagranyarski Y, Aghdassi N, Duhm S, Li Q, Zhong D, Li Y, Müllen K, Fuchs H, Chi L 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 4022
- [15] Kimouche A, Ervasti M M, Drost R, Halonen S, Harju A, Joensuu P M, Sainio J, Liljeroth P 2015 *Nat. Commun.* **6** 10177
- [16] Basagni A, Sedona F, Pignedoli C A, Cattelan M, Nicolas L, Casarin M, Sambri M 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 1802
- [17] Ruffieux P, Cai J, Plumb N C, Patthey L, Prezzi D, Ferretti A, Molinari E, Feng X, Müllen K, Pignedoli C A, Fasel R 2012 *ACS Nano* **6** 6930
- [18] Talirz L, Sode H, Dunszlaff T, Wang S, Sanchez-Valencia J R, Liu J, Shinde P, Pignedoli C A, Liang L, Meunier V, Plumb N C, Shi M, Feng X, Narita A, Müllen K, Fasel R, Ruffieux P 2017 *ACS Nano* **11** 1380
- [19] Chen Y C, de Oteyza D G, Pedramrazi Z, Chen C, Fischer F R, Crommie M F 2013 *ACS Nano* **7** 6123
- [20] Abdurakhmanova N, Amsharov N, Stepanow S, Jansen M, Kern K, Amsharov K 2014 *Carbon* **77** 1187
- [21] Huang H, Wei D, Sun J, Wong S L, Feng Y P, Neto A H C, Wee A T S 2012 *Sci. Rep.* **2** 983
- [22] Ellert C, Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** R3170
- [23] Wang F H, Huang D H, Yang J S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 07310 (in Chinese) [王藩侯, 黄多辉, 杨俊升 2013 *物理学报* **62** 07310]
- [24] Rai D, Joshi H, Kulkarni A D, Gejji S P, Pathak R K 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 9111
- [25] Li Y S, Xie Y L, Huang T H, Xu C, Liu G C 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 183101 (in Chinese) [李亚莎, 谢云龙, 黄太焕, 徐程, 刘国成 2018 *物理学报* **67** 183101]
- [26] Du J B, Feng Z F, Han L J, Tang Y L, Wu D Q 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 223101 (in Chinese) [杜建宾, 冯志芳, 韩丽君, 唐延林, 武德起 2018 *物理学报* **67** 223101]
- [27] Li S X, Wu Y G, Linghu R F, Sun G Y, Zhang Z P, Qin S J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 043101 (in Chinese) [李世雄, 吴永刚, 令狐荣锋, 孙光宇, 张正平, 秦水介 2015 *物理学报* **64** 043101]
- [28] Xu G L, Xie H X, Yuan W, Zhang X Z, Liu Y F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 043104 (in Chinese) [徐国亮, 谢会香, 袁伟, 张现周, 刘玉芳 2012 *物理学报* **61** 043104]
- [29] Cao X W, Ren Y, Liu H, Li S L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 043101 (in Chinese) [曹欣伟, 任杨, 刘慧, 李姝丽 2014 *物理学报* **63** 043101]
- [30] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [31] Chang C P, Huang Y C, Lu C L, Ho J H, Li T S, Lin M F 2006 *Carbon* **44** 508
- [32] Chen S C, Chang C P, Lee C H, Lin M F 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 4579
- [33] Wu L J, Zhang L, Qi Y 2017 *Sci. Adv. Mater.* **9** 1775
- [34] Wu L J, Zhang L, Shen L H 2018 *Appl. Surf. Sci.* **447** 22
- [35] Wu L J, Dong Y, Springborg M, Zhang L, Yang Qi 2015 *Comp. Theo. Chem.* **1074** 185
- [36] Wu L J, Xu X M, Zhang L, Qi Y 2019 *Superlattice Microst.* **135** 106261
- [37] Wu L J, Sui Q T, Zhang D, Zhang L, Qi Y 2015 *Acta. Phys. Sin.* **64** 42102 (in Chinese) [吴丽君, 随强涛, 张多, 张林, 祁阳 2015 *物理学报* **64** 42102]
- [38] Hourahine B, Aradi B, Blum V, et al. 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 124101
- [39] Elstner M, Porezag D, Jungnickel G, Elsner J, Haugk M, Frauenheim T, Suhai S, Seifert G 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7260
- [40] Wittek H, Irle S, Morokuma K 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 5163
- [41] Mulliken R S 2004 *J. Chem. Phys.* **23** 1841
- [42] Elstner M 1998 *Ph. D. Dissertation* (Germany: University of Paderborn)
- [43] Raza H, Kan E C 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245434

Electronic structure of graphene nanoribbons under external electric field by density functional tight binding*

Cui Yang¹⁾ Li Jing¹⁾ Zhang Lin^{1)2)3)†}

1) (*Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110819, China*)

2) (*The State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China*)

(Received 29 September 2020; revised manuscript received 25 October 2020)

Abstract

In recent years, the rapid development of electronic information technology has brought tremendous convenience to people's lives, and the devices used have become increasingly miniaturized. However, due to the constraints of the process and the material itself, as the size of the devices made of silicon materials is further reduced, obvious short channel effects and dielectric tunneling effects will appear, which will affect the normal operations of these devices. In order to overcome this development bottleneck, it is urgent to find new materials for the devices that can replace silicon. Carbon has the same outer valence electron structure as silicon. Since 2004, Geim [Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. 2005 *Nature* **438** 197] prepared two-dimensional graphene with a honeycomb-like planar structure formed by sp^2 hybridization, graphene has received extensive attention from researchers and industrial circles for its excellent electronic and mechanical properties. However, graphene is not a true semiconductor, and it has no band gap in its natural state. The energy gap can be opened by preparing graphene nanoribbons. On this basis, the electronic structure of the nanoribbons can be further controlled by using an external electric field to destroy the symmetric structure of the nanoribbons.

In this paper, the tight-binding method based on density functional theory is used to calculate and study the influence of external transverse electric field on the electronic structure and electron population of un-hydrogenated/hydrogenated armchair graphene nanoribbons. The calculation results show that whether there is hydrogen on the edge of the graphene nanoribbons or not, the energy gap changed at the Γ point shows a three-group periodic oscillation decreasing law, and as N increases, the energy gap will disappear. Under the external electric field, the band structure and the density of states of the nanoribbons will change greatly. For un-hydrogenated nanoribbons with semiconducting properties, as the intensity of the external electric field increases, a semiconductor-metal transition occurs. At the same time, the electric field will also have a significant influence on the energy level distribution, resulting in significant changes in the peak height and peak position of the density of states. The external electric field causes the electron population distribution on the atoms in the nanoribbons to break its symmetry. The greater the electric field strength, the more obvious the population asymmetry is. The edge hydrogenation passivation can significantly change the population distribution of atoms in nanoribbons.

Keywords: graphene, nanoribbons, electronic structure, external electric field

PACS: 31.10.+z, 31.15.ae, 31.15.E-, 36.20.Kd

DOI: 10.7498/aps.70.20201619

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51671051) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFB0701304).

† Corresponding author. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn